COUNTWAY LIBRARY
HC 1965 H

D. M. ROBB,
New & Second Hand
BOOKS,
84 W. Fayette St.
Baltimore, Md.

LEÇONS

DE CHIMIE

TYPOGRAPHIE DE H. FIRMIN DIDOT. — MESNIL (EURE).

LEÇONS

DE CHIMIE

PROFESSÉES

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ET A SAINTE-BARBE

PAR

M. ALFRED RICHE

Répétiteur à l'École impériale Polytechnique
Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris
Essayeur des monnaies de France
Membre de la Société philomathique de Paris, de la Société chimique de Paris
De la Société académique de Maine-et-Loire, etc.

TOME SECOND

BOSTON MEDICAL LIBRARY
IN THE
FRANCIS A. COUNTWAY
LIBRARY OF MEDICINE

PARIS

LIBRAIRIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES, FILS ET Cie
IMPRIMEURS DE L'INSTITUT, RUE JACOB, 56

1865

BOSTON MEDICAL LIBRARY
IN THE
FRANCIS A. COUNTWAY
LIBRARY OF MEDICINE

LEÇONS
DE CHIMIE.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX.

676. **Définition.** — On donne le nom de métaux aux corps simples qui forment en s'unissant avec l'oxygène un ou plusieurs composés basiques; aucun métalloïde ne nous a présenté cette propriété. Les métaux se distinguent aussi des métalloïdes par certains caractères physiques : ils possèdent un éclat particulier, qu'on désigne par le nom d'*éclat métallique*, et ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

677. Les métaux sont solides à la température ordinaire, sauf le mercure. Ils sont susceptibles de cristalliser, et ils affectent en général des formes du système cubique. Cependant l'antimoine et le bismuth cristallisent en rhomboèdres; mais nous avons déjà fait remarquer que ces corps servent de lien entre les deux classes d'éléments, et même qu'ils ont plutôt les propriétés des métalloïdes que celles des métaux.

On opère ordinairement la cristallisation des métaux par voie de fusion (34); quelquefois on les sépare en cristaux de leurs dissolutions salines par l'intervention de courants électriques faibles (721).

DENSITÉ. L'eau est prise pour unité.	MALLÉABILITÉ. Les corps sont d'autant plus malléables qu'ils sont susceptibles de se réduire en feuilles plus minces sous le laminoir ou le marteau. Ordre de malléabilité décroissante.	DUCTILITÉ. Les corps sont d'autant plus ductiles qu'ils sont susceptibles de fournir des fils plus fins quand on les passe à la filière. Ordre de ductilité décroissante.	TÉNACITÉ. La ténacité est la propriété qu'ont les corps de résister plus ou moins à la rupture. Nombre de kilogr. nécessaire pour rompre un fil de 2 millim. de diamètre.	CONDUCTIBILITÉ POUR LA CHALEUR, 1000 étant le pouvoir conducteur de l'argent pris pour terme de comparaison.
Platine fondu . . . 21,15	Or.	Or.	Fer 249	Argent. . . . 1000
Or fondu. 19,25	Argent.	Argent.	Cuivre 137	Cuivre. . . . 736
Mercure solide. . . 14,40	Aluminium.	Platine.	Platine. . . . 124	Or 532
Mercure liquide. . 13,59	Cuivre.	Aluminium.	Argent 85	Zinc 193
Plomb fondu. . . . 11,35	Etain.	Fer.	Or. 68	Étain. 145
Argent fondu . . . 10,40	Platine.	Cuivre.	Zinc. 49	Fer. 119
Cuivre fondu. . . . 8,80	Plomb.	Zinc.	Étain 16	Plomb 85
Cadmium fondu. . 8,60	Zinc.	Étain.	Plomb 9	Platine. . . . 84
Fer en barres . . . 7,78	Fer.	Plomb.		
Étain fondu 7,30				
Zinc fondu 6,86				
Antimoine 6,71				
Aluminium fondu. 2,56				
Sodium 0,97				
Potassium 0,86				
Lithium. 0,59				

CONDUCTIBILITÉ POUR L'ÉLECTRICITÉ.

Les longueurs suivantes de fils d'égale section produisent le même affaiblissement dans l'intensité d'un courant.

Argent.	1000
Cuivre.	914
Or . . .	654
Zinc . .	241
Fer. . .	122
Plomb .	82
Platine.	80

CAPACITÉ CALORIFIQUE.

C'est la quantité de chaleur qu'il faut donner à l'unité de poids d'un corps pour élever sa température de 0° à 1°.

Fer.	0,113
Zinc	0,0955
Cuivre . . .	0,0954
Argent. . .	0,067
Mercure . .	0,033
Platine. . .	0,032
Or	0,032
Plomb . . .	0,031

DURETÉ.

C'est la facilité avec laquelle un corps raye les autres ou est rayé par eux.

- Chrome . . } rayent le verre.
- Manganèse }
- Fer. . . } sont rayés par le verre, rayent le spath d'Islande.
- Nickel . . .
- Cobalt. . .
- Antimoine.
- Zinc . . . .
- Platine. . } sont rayés par le spath.
- Cuivre. . .
- Or . . . . .
- Argent. . .
- Bismuth. .
- Étain. . . .
- Plomb rayé par l'ongle.
- Potassium. } se pétrissent sous les doigts.
- Sodium . .
- Mercure liquide.

VOLATILITÉ.

Le point d'ébullition des corps suivants est :

- Mercure à + 360°.
- Cadmium à + 860°.
- Potassium au rouge.
- Sodium au rouge.
- Zinc vers 1000°.
- Magnésium vers 1000°
- Les autres ne peuvent pas être distillés, mais tous ont pu être volatilisés.

FUSIBILITÉ.

Le point de fusion des corps suivants est :

- Mercure à — 39°.
- Potassium + 62°,5.
- Sodium + 96°.
- Étain + 228°.
- Bismuth + 264°.
- Plomb + 335°.
- Cadmium + 360°.
- Zinc + 410°.
- Antimoine + 450°.
- Aluminium au rouge.
- Argent + 1000°.
- Cuivre + 1100°.
- Or + 1250°.
- Fonte + 1250°.
- Fer vers + 1500°.
- Platine vers + 2000°.

Certains métaux sont colorés, mais la plupart ont une teinte d'un blanc plus ou moins pur. Leur couleur est modifiée quand on fait subir plusieurs réflexions successives aux rayons lumineux sur la surface métallique; dans ces circonstances, l'or paraît rouge et l'argent prend une teinte jaune. Voici l'explication de ce fait curieux : quand des rayons tombent sur un corps, ils sont en partie absorbés et en partie réfléchis, et ce sont ces derniers rayons qui donnent la sensation de la couleur. Par une seule réflexion, c'est-à-dire dans les conditions ordinaires de la vision, une grande quantité de lumière blanche échappe à la décomposition, et la couleur du métal est noyée dans beaucoup de blanc. A chaque réflexion successive, une partie de cette lumière blanche se décompose, et la teinte du métal se fonce; enfin, après un nombre suffisant de réflexions, la couleur véritable apparaît.

Tous les métaux sont opaques quand on les examine sous une épaisseur suffisante; mais ils cessent de l'être quand on les amène à l'état de lames extrêmement minces. Ainsi, l'on voit parfaitement la lumière à travers une feuille d'or obtenue par les procédés du batteur d'or, collée sur une lame de verre, et les rayons ont une teinte verte, complémentaire de celle qui est réfléchie par ce métal.

Certains métaux, tels que le cuivre, l'étain, ont une odeur et une saveur désagréables; l'odeur s'exalte par le frottement entre les doigts.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

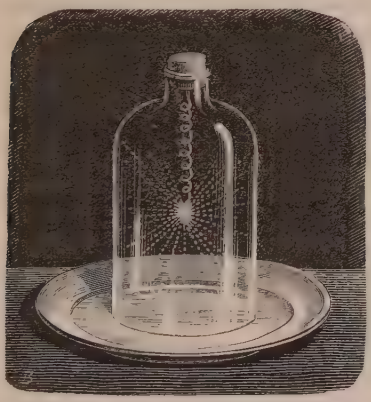
Les métaux sont caractérisés au point de vue chimique par une affinité puissante pour l'oxygène, le soufre, le chlore et pour les métalloïdes très-comburants et très-électronégatifs : ce sont donc des corps combustibles ou électropositifs.

OXYDATION.

La connaissance de l'action de l'oxygène sur les métaux offre surtout un très-grand intérêt, parce que ces corps sont

sans cesse en contact avec l'air et avec l'eau et parce qu'on se sert constamment des métaux pour contenir des substances oxygénées.

678. **Action de l'oxygène libre.** — A la température ordinaire, l'oxygène sec n'agit que sur le potassium, mais tous les métaux, sauf sept ou huit, s'unissent à ce corps quand la température est suffisamment élevée. L'air, étant un mélange d'oxygène et d'azote, se comporte comme l'oxygène, à l'intensité près. Cette combinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur et souvent de lumière comme nous l'a montré la combustion du fer (115) (*fig.* 256).



(Fig. 256.)

Il est clair que l'oxydation s'opérera d'autant mieux que le contact avec l'oxygène sera plus parfait. C'est ce qui arrive dans la combustion précédente, où l'oxyde de fer fond et laisse incessamment le métal à nu; c'est ce qui arrive mieux encore quand le métal est volatil comme le zinc, ou quand son oxyde l'est comme l'oxyde d'antimoine. L'état de division a pareillement une très-grande influence : ainsi le fer en lames ou en fils ne s'oxyde à l'air qu'avec une grande lenteur, tandis que le fer en poudre fine, réduit à une basse température, par l'hydrogène, de l'oxyde de fer très-divisé, s'oxyde instantanément et avec incandescence quand on le fait tomber dans l'air.

Beaucoup d'autres circonstances influent sur l'oxydation par l'air; nous citerons l'humidité, l'influence des acides et celle des bases.

Le sodium, le barium, etc., qui restent sans s'altérer dans l'oxygène sec, s'oxydent rapidement dans l'oxygène ou dans l'air humide, parce que ces métaux ont la propriété de décomposer l'eau à la température ordinaire.

On a placé du fer il y a cinquante ans dans de l'air sec au laboratoire de la faculté des sciences de Paris ; il est aussi brillant aujourd'hui qu'à cette époque, tandis que l'expérience journalière montre à chacun de nous la rapidité avec laquelle le fer se rouille dans l'air humide ou dans l'eau aérée.

Cette oxydation est due à la présence simultanée de l'acide carbonique et de l'humidité, et elle repose sur la propriété générale qu'ont les acides de déterminer la production des bases pour s'unir avec elles. L'oxygène se combine au fer, et forme du carbonate de protoxyde de fer ; mais le protoxyde de fer se change en sesquioxyde hydraté (rouille), en dégageant son acide carbonique, de sorte qu'en résumé l'on obtient de la rouille.

Cette influence des acides sur l'oxydation du fer est incontestable ; car si l'on remplace dans l'expérience précédente l'eau ordinaire par de l'eau rendue alcaline au moyen de quelques gouttes de potasse, le métal reste brillant même après plusieurs années de séjour dans ce liquide.

L'affinité de l'acide carbonique pour l'oxyde de fer étant très-faible, la première tache de rouille ne se forme qu'avec une grande lenteur ; mais dès que l'oxydation est commencée, elle se propage avec une certaine rapidité, parce qu'il s'établit un élément de pile entre le sesquioxyde formé et le fer. Cette pile décompose l'eau : l'oxygène naissant se porte sur le fer, qui est l'élément électro-positif, et l'hydrogène se dégage presque totalement à l'état de liberté. Il en est cependant une petite portion qui s'unit à l'azote de l'air et qui forme de l'ammoniaque ; ce qui explique comment on rencontre toujours de l'ammoniaque dans la rouille.

C'est à une action du même ordre, due aux vapeurs nitreuses qui sont dans l'atmosphère (191), qu'il faut attribuer la présence de l'azotate de cuivre qu'on constate dans la *patine* qui se dépose à la longue sur les cuivres et sur les bronzes exposés à l'action de l'air.

Enfin, on trouvera dans ces phénomènes l'explication de l'altération rapide qu'éprouvent dans l'eau de mer les cuivres

employés au doublage des navires. Il se forme de l'hydrocarbonate de cuivre, qui se change en chlorure de cuivre soluble, par sa réaction sur le sel (chlorure de sodium) renfermé dans l'eau de mer.

Les bases peuvent également déterminer l'action de l'oxygène sur des métaux : ainsi le cuivre, qui est à peine attaqué par l'air sec ou humide, l'est au contraire fortement par l'air en présence d'une solution d'ammoniaque.

L'ozone est susceptible de produire des oxydations qui ne sont pas réalisées par l'oxygène ordinaire. Le mercure et l'argent, inoxydables à froid au contact de l'oxygène, s'oxydent à la température ordinaire en présence de l'ozone.

679. **Oxydation par l'eau.** — L'eau est décomposée par la plupart des métaux; mais la température à laquelle s'opère la séparation de ses éléments est variable : ainsi le potassium et le sodium détruisent l'eau dès la température ordinaire, tandis que le cuivre et le plomb ne la décomposent qu'à la température la plus haute.

La présence des acides favorise cette action quand l'oxyde du métal jouit des propriétés basiques; le fer, par exemple, qui n'agit sur l'eau qu'au rouge sombre, l'attaque à la température ordinaire en présence des acides.

Si, au contraire, l'oxyde du métal se combine aux alcalis, la destruction de l'eau sera facilitée par ces corps ; c'est ce qui se présente avec l'aluminium, qui décompose l'eau sous l'influence d'une solution de potasse ou de soude.

Oxydation par les autres corps. — Les composés oxygénés, placés dans des conditions appropriées, peuvent être utilisés pour l'oxydation des métaux ; ceux auxquels on a recours le plus souvent sont l'eau oxygénée, l'acide sulfurique, et surtout l'acide azotique ou l'azotate de potasse.

Moyens de prévenir l'oxydation. — Quand rien ne s'y oppose, on enduit le métal d'un vernis ou simplement d'un corps gras ou de cire. C'est par le premier moyen qu'on préserve de la rouille les grilles, les rampes, les barreaux en fer, et par le second qu'on conserve les armes et les autres objets précieux en fer.

Dans un grand nombre de cas on recouvre le fer par de l'étain, qui est moins oxydable que lui : c'est ce qui constitue le *fer blanc*. Mais ce corps présente un grave inconvénient ; si le fer est mis a nu dans quelque point, son oxydation est accélérée par la présence de l'étain, parce que le fer est électro-positif par rapport à lui. Il n'en est plus de même quand on recouvre le fer avec du zinc, métal électro-positif relativement au fer : l'oxygène se porte sur le zinc, et non sur le fer; mais l'oxydation s'arrête bientôt, car il se forme un hydrocarbonate de zinc, qui adhère au métal sous-jacent au lieu de s'écailler et de se détacher comme le fait la rouille. Le fer *zinqué*, dont on doit la découverte à M. Sorel, se nomme le fer *galvanisé*, et il a acquis aujourd'hui une importance considérable. H. Davy a fait connaître un excellent moyen pour préserver le cuivre contre l'action corrosive de l'eau de mer; il consiste à appliquer sur ce métal des lames de fer ou de zinc dont la surface soit seulement supérieure à $\frac{1}{150}$ de celle du cuivre. Néanmoins, l'on a renoncé presque partout à l'emploi de ces métaux conservateurs, parce qu'il se dépose sur le cuivre du carbonate de chaux, contre lequel viennent s'attacher des coquillages en si grand nombre que la marche du navire en est très-notablement ralentie, et l'on fait usage de feuilles de bronze renfermant 95 de cuivre et 5 d'étain qui sont très-peu corrodées par l'eau de mer.

Les principes précédents vont nous permettre d'établir la classification des métaux, qui a été donnée par Thenard et modifiée par M. Regnault, et qui est encore suivie maintenant (9).

CLASSIFICATION DES MÉTAUX.

680. Cette classification est loin d'être naturelle, comme celle que M. Dumas a établie pour les métalloïdes (643). En effet, une classification est naturelle quand elle est basée sur l'ensemble des propriétés des corps, et celle-ci ne repose que sur un seul caractère des métaux. Jusqu'à ce jour tous les efforts entrepris pour atteindre ce but ont été vains, et rien n'annonce qu'on y arrive dans un avenir prochain. L'exemple

du manganèse en est une preuve. Ce métal fournit deux acides ; les sels du premier sont isomorphes avec les sulfates ; les sels du second le sont avec les perchlorates ; son bioxyde est isomorphe avec l'acide stannique, son sesquioxyde avec l'alumine et son protoxyde avec la magnésie. Or il n'y a nulle analogie entre le soufre, le chlore, l'étain, l'aluminium et le magnésium : où donc placer le manganèse pour respecter toutes ces analogies contradictoires?

Toutefois, nous remarquerons avec M. Dumas que les chlorures étant volatils, on parviendra peut-être à établir le mode de condensation du chlore et du métal dans la vapeur de ces composés ; et comme chaque métal ne fournit qu'un ou deux chlorures, il y a lieu d'espérer que ce moyen donnera pour la classification des métaux un caractère de première valeur, qui servira de base pour grouper les analogies, comme la connaissance de la condensation de l'hydrogène et des métalloïdes dans les composés hydrogénés a servi de base à la classification de ces métalloïdes.

681. La classification artificielle imaginée par Thenard est essentiellement pratique, car elle est basée sur la manière dont les métaux se comportent avec l'air et avec l'eau et sur la décomposition des oxydes par la chaleur. Cette classification, bonne il y a quelques années, a cessé de l'être aujourd'hui, surtout depuis la découverte des propriétés de l'aluminium et de son homologue le glucinium. Il y a six sections : les cinq premières renferment les métaux qui décomposent l'eau et dont les oxydes sont irréductibles par la chaleur ; la sixième contient ceux dont les oxydes sont ramenés à l'état métallique par l'action du feu.

1re *Section.* — Les métaux de cette classe décomposent l'eau à la température ordinaire. Ce sont :

le potassium
le sodium
le lithium
le rubidium
le cœsium
le thallium

} métaux dits *alcalins*.

le barium
le strontium
et le calcium
} métaux dits *alcalino-terreux*.

2e *Section.* — Ces métaux décomposent l'eau vers 100°. On y range, outre plusieurs métaux à peine connus, qui sont le *zirconium*, l'*yttrium*, le *thorium*, le *cérium*, le *lanthane*, le *didyme*, l'*erbium*, le *therbium*,

le magnésium
l'aluminium
le glucinium
et le manganèse
} métaux *terreux*.

3e *Section.* Les métaux qu'elle contient décomposent l'eau vers le rouge, ou à froid en présence des acides énergiques. Ce sont :

le zinc,
le fer,
le chrome,
le nickel,
le cobalt,
le cadmium,

auxquels on joint le *vanadium* et l'*uranium*.

4e *Section.* Les métaux de cette classe décomposent l'eau à une température plus élevée que les précédents; ils sont sans action sur l'eau en présence des acides énergiques, tandis qu'ils peuvent la décomposer sous l'influence des alcalis. Ce sont, outre

l'étain,
et l'antimoine,

des métaux moins importants, le *tungstène*, le *molybdène*, le *tantale*, le *titane*, l'*osmium*, le *niobium* et le *pélopium*.

5e *Section.* Les métaux qu'elle comprend ne décomposent l'eau qu'avec peine et aux températures les plus élevées. Ils sont sans action sur ce liquide en présence des acides et des bases énergiques. Elle renferme

le bismuth,
le cuivre,
et le plomb.

6e *Section.* Elle contient les métaux nobles ou précieux. Ils sont caractérisés par ce fait qu'ils ne décomposent pas l'eau et que leurs oxydes sont réductibles à l'état métallique par l'action de la chaleur seule. On y place

le mercure,
l'argent,
l'or,
le platine,

et des métaux qui accompagnent le platine dans la nature : le *palladium*, le *ruthénium*, le *rhodium* et l'*iridium*.

Si, laissant de côté tous les métaux peu connus, nous nous attachons à ceux dont les propriétés sont bien étudiées, nous pourrons dire que cette classification est bonne, sauf pour l'aluminium et le glucinium, qui sont placés dans la deuxième section quoiqu'ils ne décomposent pas l'eau. Ils ressemblent à l'argent, à l'or, au platine, en ce qu'ils ne *s'oxydent pas directement*, mais on ne peut pas les placer auprès d'eux, parce que leurs oxydes sont *irréductibles* par le feu. M. Deville a proposé (et ce serait le mieux) de les enlever de la deuxième section et d'en former une septième section, caractérisée par les deux propriétés que nous venons d'énoncer. Une étude sérieuse des propriétés des métaux à peine connus amènerait probablement à en réunir plusieurs dans cette nouvelle section.

OXYDES MÉTALLIQUES.

682. **Propriétés physiques.** — Les oxydes sont solides, ternes, mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Leur densité est toujours supérieure à celle de l'eau, par conséquent les oxydes alcalins sont plus lourds que leur métal; mais ce fait est exceptionnel.

La solubilité de ces corps dans l'eau décroît de la première section des métaux à la dernière : les alcalis sont si solubles qu'ils sont déliquescents; les oxydes alcalino-terreux se dissolvent d'une façon notable; la magnésie est un peu soluble,

mais, à l'exception des oxydes de plomb et d'argent, qui sont encore susceptibles de communiquer une réaction alcaline à l'eau, tous les autres sont insolubles. Les oxydes solubles sont sapides, et la saveur des alcalis est âcre et désagréable. Ils sont inodores, sauf l'acide osmique.

La couleur des oxydes est variable; un même oxyde a souvent des teintes différentes suivant la température et suivant les circonstances de sa préparation. Ainsi l'oxyde de zinc, qui est blanc quand il est froid, a une belle teinte jaune lorsqu'il est porté au rouge, et l'oxyde de mercure, qui est rouge quand on le prépare par calcination de ses sels, est jaune lorsqu'il est obtenu à froid par l'action d'un alcali sur un de ses sels.

683. **Propriétés chimiques. Action de la chaleur et de l'électricité.** — Sous l'influence de la chaleur, certains oxydes éprouvent les modifications isomériques dont nous venons de parler.

Les oxydes des métaux de la sixième section sont ramenés par l'action du feu à l'état métallique. Aucun oxyde des autres métaux n'est complétement détruit; mais les oxydes supérieurs peuvent être partiellement désoxydés : ainsi le bioxyde de barium BaO^2 fournit la baryte BaO, le bioxyde de manganèse MnO^2 donne l'oxyde rouge Mn^3O^4.

Quand l'oxyde ne se détruit pas par la chaleur, il fond. Nous en excepterons la chaux et la magnésie; la baryte, la strontiane, l'oxyde de chrome et l'alumine ne fondent pas dans les fourneaux ordinaires, mais ils se liquéfient quand on les soumet à l'action du chalumeau à oxygène et hydrogène. Un petit nombre, l'acide osmique et l'oxyde d'antimoine se volatilisent.

Le courant électrique les décompose, à l'exception de l'alumine.

684. **Action de l'oxygène.** — Il peut suroxyder les oxydes inférieurs; la baryte est changée en bioxyde de barium (128) et le protoxyde de fer en sesquioxyde. Cette dernière oxydation s'opère en présence de l'eau dès la température ordinaire.

685. **Action du soufre.** — 1° *Voie sèche.* Tous les oxydes

sont attaqués par un excès de soufre, sauf l'alumine et l'oxyde de chrome. Deux cas se présentent : quand le sulfate correspondant est indestructible par la chaleur, on obtient un mélange de ce sel et du sulfure métallique. Exemple : les oxydes de la première section et l'oxyde de plomb,

$$4\,KO + 4\,S = KO,SO^3 + 3\,KS.$$

Lorsque le sulfate est décomposable par la chaleur, il se forme de l'acide sulfureux et du sulfure :

$$2\,CuO + 3\,S = SO^2 + 2\,CuS.$$

Il est évident que si le soufre n'est pas en excès on produira le métal :

$$4\,PbO + S = PbO,SO^3 + 3\,Pb,$$

et si la quantité de soufre est intermédiaire à celle qui a fourni les deux réactions précédentes, on obtiendra de l'acide sulfureux :

$$PbO,SO^3 + PbS = 2\,SO^2 + 2\,Pb.$$

Nous verrons le parti qu'on tire de cette réaction pour extraire le plomb de ses minerais.

2° *Voie humide.* Il se produit un mélange de polysulfure et d'hyposulfite, et l'on utilise ce fait pour préparer le foie de soufre :

$$3\,KO + 12\,S = KO,S^2O^2 + 2\,KS^5.$$

686. **Action du phosphore.** — La réaction est analogue à la précédente : avec les oxydes des métaux de la première section il se forme du phosphure et du phosphate (465), et avec les autres on obtient du phosphure et de l'acide phosphorique.

687. **Action du chlore.** — 1° *Chlore sec.* Ce gaz décompose la plupart des oxydes à une température rouge, ce qui nous a permis de dire que ce corps était un agent électronégatif plus énergique que l'oxygène; les oxydes des métaux de la première section, la potasse, la chaux sont détruites au rouge par un courant de chlore, et l'oxygène est mis en liberté.

2° *Chlore humide.* Si le chlore agit en présence de l'eau et que la base soit énergique, il se produit du chlorure, et l'af-

finité de la base pour les acides détermine la formation d'un acide, qui est l'acide hypochloreux quand la solution alcaline est faible et froide :

$$2\,Cl + 2\,KO = KCl + KO, ClO,$$

qui est l'acide chlorique lorsque la liqueur est concentrée ou chaude :

$$6\,Cl + 6\,KO = 5\,KCl + KO, ClO^5.$$

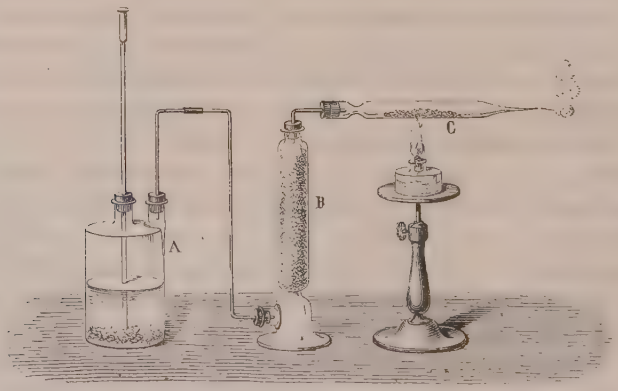
Si la base est faible, elle se suroxyde par l'action décomposante du chlore sur l'eau :

$$2\,FeO + Cl + HO = Fe^2O^3 + HCl.$$

688. **Action du carbone et de l'hydrogène.** — Ces deux corps, agents réducteurs par excellence, tendent à ramener les oxydes à l'état métallique. Le carbone les réduit tous, sauf ceux de la deuxième section de Thenard auxquels il faut joindre l'oxyde de chrome. L'hydrogène est moins actif, car il n'attaque ni les oxydes précédents ni ceux des métaux de la première section.

La réduction par le charbon s'opère dans un creuset où l'on chauffe au rouge un mélange aussi parfait que possible de charbon et d'oxyde en poudre (717).

La désoxydation par l'hydrogène s'opère dans l'appareil suivant (*fig.* 257) :



(Fig. 257.)

A, flacon producteur d'hydrogène.

B, éprouvette à dessécher remplie de chlorure de calcium anhydre.

C, tube contenant l'oxyde métallique pulvérisé.

La réaction s'exprime par l'égalité

$$MO + H = M + HO.$$

On l'utilise pour préparer le fer pyrophorique (678)

$$Fe^2O^3 + 3H = 2Fe + 3HO.$$

689. **Action combinée du chlore et du charbon.** — Le charbon, le chlore et le soufre isolés sont sans action sur certains oxydes, tels que l'alumine. On parvient à les attaquer en combinant l'action du chlore ou du soufre avec celle du charbon, et c'est le moyen de préparation des chlorures et des sulfures correspondants (709.5°).

690. **Action des métaux.** — En principe, un métal réduit tous les oxydes contenant un métal appartenant à une section supérieure.

691. **Action de l'eau. Hydrates.** — Les oxydes s'unissent à l'eau pour former des composés définis.

La stabilité des hydrates va décroissant de la première à la dernière section ; la potasse K O, H O, la soude Na O, H O, la baryte Ba O, H O sont indécomposables par le feu ; la chaux éteinte perd l'eau vers le rouge ; l'hydrate d'oxyde de cuivre, qui est bleu, noircit en se déshydratant quand on porte à 70° ou 80° la solution où il a été précipité par la potasse.

692. **Classification des oxydes.** — Les oxydes métalliques sont fort nombreux ; on peut les ramener à cinq classes :

1° Les oxydes basiques,
2° — indifférents,
3° — acides,
4° — salins,
5° — singuliers.

Oxydes basiques. Leur caractère principal est de s'unir aux acides pour former des sels. Leur formule générale est M O : ce sont donc des protoxydes ; quelques-uns ont pour symbole

M^2O, et sont par conséquent des sous-oxydes : Hg^2O, Cu^2O.

L'énergie et la solubilité des protoxydes vont décroissant de la première à la dernière section ; nous avons fait intervenir maintes fois la puissante basicité et l'extrême solubilité des alcalis; les oxydes alcalino-terreux sont moins énergiques et moins solubles ; après viennent les oxydes terreux et enfin les oxydes des métaux proprement dits : nous excepterons seulement l'oxyde d'argent, qui, neutralisant les acides les plus forts, doit être placé près de la chaux.

Tout métal fournit au moins un oxyde de cette classe.

Oxydes indifférents. Ils sont caractérisés par ce fait qu'ils jouent le rôle de bases en présence des acides énergiques et le rôle d'acide vis-à-vis des bases fortes. Leur formule est généralement M^2O^3 : telle est l'alumine Al^2O^3. Ce composé s'unit *indifféremment* à l'acide sulfurique pour donner du sulfate d'alumine, ou à la potasse pour fournir l'aluminate de potasse.

Oxydes acides. Comme leur nom l'indique, ces corps s'unissent aux bases pour former des sels. Leur formule la plus ordinaire est MO^3; il en est cependant qui ont pour symboles MO^2, MO^5 M^2O^7 ; mais on peut dire que ce sont, parmi les oxydes d'un métal, ceux qui renferment le plus d'oxygène. Nous citerons les acides chromique, manganique CrO^3, MnO^3, l'acide stannique SnO^2, l'acide antimonique SbO^5, l'acide permanganique Mn^2O^7.

Oxydes salins. Ces corps, en raison de leur action sur les acides et les bases, doivent être considérés comme des sels dans lesquels l'acide et la base sont métalliques. La formule la plus générale de ces composés est M^3O^4. L'oxyde de fer magnétique a pour formule brute Fe^3O^4. Mais il est rationnel d'écrire cette formule FeO, Fe^2O^3, car cet oxyde est isomorphe avec le *rubis spinelle*, dont la formule est MgO, Al^2O^3, d'autant plus que le protoxyde et le sesquioxyde de fer sont eux-mêmes isomorphes avec la magnésie et l'alumine. D'ailleurs, on obtient l'oxyde Fe^3O^4 directement par l'union de l'oxyde FeO avec l'oxyde Fe^2O^3.

Oxydes singuliers. Cette classe est moins bien caractérisée

que les autres. On peut dire que ces oxydes, mis en présence des acides, donnent des bases, et qu'au contraire ils tendent à s'unir à l'oxygène pour former des acides lorsqu'on les soumet à l'influence des alcalis. Tel est le bioxyde de manganèse :

$$MnO^2 + SO^3HO = MnO, SO^3 + O + HO.$$
$$MnO^2 + O + KO = KO, MnO^3.$$

État naturel. On rencontre dans la nature un très-grand nombre d'oxydes. Beaucoup d'entre eux sont cristallisés; tels sont le peroxyde de fer, l'alumine, le bioxyde d'étain, les oxydes du manganèse.

693. **Préparation des oxydes.** — 1° On grille les métaux, c'est-à-dire on les chauffe à l'air : c'est ainsi qu'on fabrique l'oxyde de zinc, l'oxyde de plomb, l'oxyde de cuivre, etc.

2° On traite le métal par l'acide azotique. Le plus souvent il se forme un azotate, qui calciné fournit l'oxyde; quelquefois on obtient immédiatement l'oxyde, dans les cas de l'étain, de l'antimoine par exemple.

3° On calcine un carbonate (préparation de la chaux), un azotate (préparation de la baryte).

4° Toutes les fois qu'un oxyde est insoluble on peut l'obtenir en versant un oxyde soluble (alcali) dans une solution saline du métal ; souvent l'oxyde se précipite hydraté.

Exemple :

$$CuO, SO^3 + KO, HO = CuO, HO + KO, SO^3.$$

Dans certains cas l'oxyde peut se redissoudre dans un excès de l'alcali précipitant.

5° On obtient des oxydes cristallisés soit par la méthode d'Ebelmen (34. 3°), soit par un procédé, dû à MM. H. Sainte-Claire-Deville et Caron, quiconsiste à chauffer un fluorure métallique dans un creuset de charbon à la partie supérieure duquel est placée une capsule contenant de l'acide borique. Une double décomposition se déclare ; le fluorure de bore se dégage, et l'oxyde métallique reste en cristaux dans la capsule.

SULFURES MÉTALLIQUES.

694. **Action de soufre sur les métaux.** — Les métaux ont une si grande affinité pour le soufre que le plus grand nombre de leurs minerais sont des sulfures, ce qui faisait dire aux anciens chimistes que le soufre est le *grand minéralisateur des métaux.*

Aucun métal ne se sulfure directement à la température ordinaire; mais l'action du soufre sur les métaux est très-énergique quand la température est suffisamment élevée : ainsi, quand on chauffe dans un ballon en verre 1 p. de soufre avec 2 p. de cuivre ou de plomb, il se déclare une vive incandescence par suite de la combinaison des deux corps. L'aluminium, le platine, l'or et le zinc résistent cependant à la sulfuration quand on les distille avec un excès de soufre.

La présence de l'eau favorise l'action du soufre sur les métaux : si l'on place une pâte épaisse formée de 2 p. de fer et de 1 p. de soufre dans un flacon en verre dont le goulot porte un bouchon en liége qui donne passage à un tube de verre, le vase s'échauffe peu à peu, et la température devient bientôt assez élevée pour que des torrents de vapeur d'eau se dégagent de l'appareil avec sifflement.

Cette expérience est due à Lémery. Il faisait dans le sol de son laboratoire une excavation, et il y entassait une grande quantité de ce mélange sous une couche de terre, de sable, de pierres. Au moment où la combinaison avait lieu ces matériaux étaient soulevés; et comme Lémery prétendait expliquer ainsi les phénomènes de projection des volcans, cette expérience a reçu et conserve encore le nom de *volcan de Lémery.*

695. **Propriétés des sulfures.** — Ces corps ressemblent beaucoup aux oxydes; les sulfures alcalins et alcalino-terreux sont très-solubles dans l'eau, tandis que les sulfures des métaux proprement dits ne se dissolvent pas dans ce liquide. En général, ils sont opaques et cassants, et ils conduisent mal la chaleur et l'électricité; on doit excepter cependant le sul-

fure d'argent, le bisulfure d'étain (or mussif) et quelques autres qui ont même l'éclat des métaux.

Les sulfures insolubles sont colorés : on utilise leurs teintes soit dans l'industrie de la peinture, soit en analyse pour distinguer les métaux les uns des autres. Les sulfures d'argent, de plomb, de cuivre sont noirs; celui de zinc est blanc ; le composé du manganèse est rosé ; le sulfure de cadmium est jaune ; celui d'antimoine est orangé, etc.

696. **Action de la chaleur.** — Quelques-uns éprouvent des modifications isomériques ; le sulfure de mercure, noir quand on le prépare à froid, est rouge lorsqu'on l'a distillé.

La plupart sont susceptibles de fondre et quelques-uns peuvent se volatiliser, tels sont les sulfures de mercure, d'étain, de cadmium.

La chaleur ne ramène à l'état métallique que les sulfures d'or et de platine ; mais les polysulfures sont, comme les suroxydes, réduits à un état inférieur de sulfuration,

$$3\,(Fe\,S^2) = Fe^3\,S^4 + S^2.$$
$$3\,(Mn\,O^2) = Mn^3\,O^4 + O^2.$$

697. **Action de l'oxygène.** — 1° *Sec.* Les sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux de plomb, c'est-à-dire ceux auxquels correspond un sulfate indécomposable par le feu, sont changés en sulfate par cet agent,

$$M\,S + 4\,O = M\,O, S\,O^3.$$

Si le sulfure est très-divisé, l'oxydation s'opère avec incandescence à la température ordinaire (745).

Les sulfures des métaux ordinaires fournissent les mêmes résultats, si l'on ne chauffe pas à la température où se détruit le sulfate : ainsi la pyrite de fer donne du sulfate de fer,

$$Fe\,S^2 + 7\,O = Fe\,O, S\,O^3 + S\,O^3.$$

Mais si l'on dépasse cette température, il se produit de l'oxyde et de l'acide sulfureux.

Enfin, lorsqu'il s'agit du sulfure d'un métal de la sixième section, on obtient de l'acide sulfureux et du métal, parce que l'oxyde métallique est détruit par la chaleur.

En résumé, ces trois cas dérivent d'une même réaction initiale.

2° *Oxygène humide.* L'eau facilite singulièrement l'attaque du sulfure. Certaines pyrites de fer FeS^2 s'échauffent à l'air quand on les mouille, et se transforment en sulfate de fer $FeO, SO^3 + 7HO$. La température s'élève assez pour enflammer des corps combustibles voisins, et cette oxydation est la cause des incendies spontanés qui se déclarent quelquefois dans les houillères et dans les tourbières.

Quand le sulfure est alcalin ou alcalino-terreux, ce n'est pas du sulfate qui se forme mais de l'hyposulfite,

$$KS^2 + 3O = KO, S^2O^2.$$

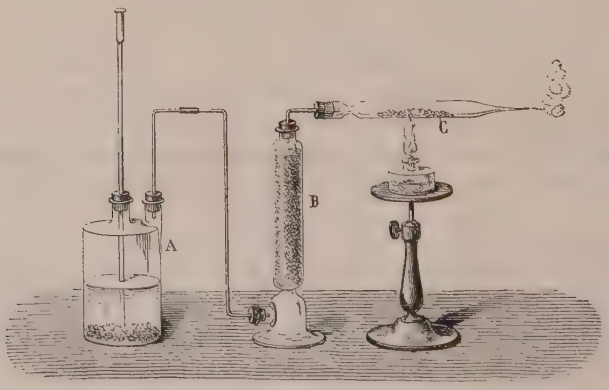
Action du chlore. — A sec il se produit un mélange de chlorure métallique et de chlorure de soufre,

$$2Cl + MS = MCl + ClS.$$

Au contact de l'eau, on obtient, outre le chlorure métallique, des acides sulfurique et chlorhydrique, par suite de l'action de l'eau sur le chlorure de soufre (425).

698. **Action de l'hydrogène, du carbone, du bore.** — L'hydrogène réduit les sulfures d'antimoine, de mercure et quelques autres (*fig.* 258),

$$SbS^3 + 3H = 3HS + Sb.$$



(Fig. 258.)

Dès que le sulfure est chauffé dans le tube C, il se dégage du gaz sulfhydrique.

Le carbone ramène quelques sulfures à l'état de sulfures inférieurs en donnant du sulfure de carbone. Le bore en réduit un certain nombre à l'état métallique (508).

Action des métaux. — Un métal décompose les sulfures des métaux moins sulfurables que lui et s'empare du soufre.

Ainsi, l'un des procédés d'extraction du plomb consiste à chauffer son minerai, qui est du sulfure de plomb (galène), avec du fer,

$$Fe + PbS = FeS + Pb.$$

699. **Classification. Analogies des sulfures et des oxydes.** — Les sulfures ont les plus grandes analogies avec les oxydes, car ils peuvent être groupés, comme eux, en sulfures basiques dont la formule générale est MS, en sulfures acides généralement très-sulfurés comme SbS^5, SnS^2, en sulfures indifférents tels que Fe^2S^3, et en sulfures salins, comme l'est par exemple le sulfostannate de sulfure de potassium KS, SnS^2; ces sortes de sulfures se nomment des *sulfosels*. Enfin, de même qu'il existe des hydrates d'oxydes K O, H O, il existe des sulfhydrates de sulfures également basiques KS, HS.

Les sulfures des métaux alcalins, qui ont été l'objet d'une étude plus spéciale, peuvent être facilement distingués les uns des autres par les caractères suivants.

Les monosulfures et les sulfhydrates de sulfures sont incolores, les polysulfures sont jaunes. Tous les trois dégagent de l'acide sulfhydrique au contact d'un acide, mais dans le cas des polysulfures la liqueur se trouble, par suite d'un dépôt de soufre,

$$KS^2 + HCl = KCl + HS + S.$$

Ces derniers se distinguent donc immédiatement des deux autres classes. Pour déterminer celles-ci, on traite la liqueur sulfureuse par du sulfate de manganèse dissous : avec le monosulfure il ne se dégage pas d'acide sulfhydrique, tandis qu'il

s'en produit avec le sulfhydrate de sulfure. En outre, il se forme, dans l'un et l'autre cas, un précipité rosé de sulfure de manganèse,

$$KS + MnO,SO^3 = MnS + KO,SO^3$$
$$KS,HS + MnO,SO^3 = MnS + KO,SO^3 + HS.$$

État naturel. — Les sulfures sont très-abondants et très-nombreux dans la nature. Ce sont les principaux minerais des métaux : nous citerons, le sulfure de plomb (galène), le sulfure de zinc (blende), le sulfure de mercure (cinabre) et les sulfures de cuivre, d'antimoine et d'argent.

700. **Préparation des sulfures.** — 1° On chauffe le métal directement avec le soufre. Ex. le protosulfure de fer (338, 2°).

2° Les sulfhydrates de sulfures alcalins s'obtiennent en faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide sulfhydrique dans une solution alcaline,

$$KO,HO + 2HS = KS,HS + 2HO.$$

Les monosulfures de ces mêmes métaux se préparent en ajoutant à la solution du sulfhydrate une quantité d'alcali précisément égale à celle qu'on avait employée pour le former,

$$KS,HS + KO,HO = 2KS + 2HO.$$

3° On se procure aussi les monosulfures alcalins en calcinant les sulfates avec du charbon et en dissolvant dans l'eau la masse brune qui résulte de cette calcination.

4° Les polysulfures alcalins et alcalino-terreux s'obtiennent, soit en calcinant un mélange de soufre et du carbonate correspondant jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille, soit en faisant bouillir avec un excès de soufre la solution de la base. Le sulfure est mélangé de sulfate dans le premier cas et d'hyposulfite dans le second.

5° On précipitera les sulfures des métaux de la quatrième, de la cinquième et de la sixième section et le sul-

fure de cadmium en versant de l'acide sulfhydrique dans une solution saline du métal.

$$PbO, AzO^5 + HS = PbS + AzO^5HO.$$

Si l'on veut obtenir le sulfure d'un métal de la troisième section, on doit substituer à l'acide sulfhydrique une solution de sulfure alcalin, parce que les sulfures de ces métaux sont solubles dans les acides.

6° Enfin, le sulfure d'aluminium et quelques autres ne pourront se préparer qu'en faisant passer un courant de sulfure de carbone sur un mélange d'oxyde et de charbon chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine.

CHLORURES MÉTALLIQUES.

701. **Action du chlore sur les métaux.** — L'affinité du chlore pour les métaux est plus considérable que celle de l'oxygène et du soufre. L'antimoine en poudre jeté dans le chlore se combine à ce gaz en produisant des gerbes de feu. Une spirale de fer ou mieux de cuivre, que l'on chauffe à peine avant de la plonger dans le chlore, y devient incandescente, et s'écoule au fond du vase, transformée en chlorure. Le chlore ne peut pas être préparé sur la cuve à mercure. L'or et le platine eux-mêmes ne résistent pas à l'action du chlore, car c'est à ce gaz que l'eau régale doit la propriété de dissoudre ces métaux ; il n'est donc pas surprenant qu'il y ait moins de chlorures que d'oxydes et de sulfures.

L'action du chlore sur les métaux est encore singulièrement activée par la fusibilité et la volatilité des chlorures; ce qui justifie cette ancienne expression : *le chlore donne des ailes aux métaux.*

702. **Propriétés des chlorures.** — Les chlorures sont en général solides. Quelques-uns, le bichlorure d'étain, le perchlorure d'antimoine sont liquides; ceux-ci fument abon-

damment à l'air en se détruisant, et ils exhalent une odeur très-vive.

Il y en a de colorés ; leur teinte varie suivant que le chlorure est anhydre ou hydraté.

703. **Action de la chaleur, de la lumière et de l'électricité.** — Cet agent les fond et les volatilise presque tous, et l'on remarque que de deux chlorures d'un métal le plus volatil est celui qui renferme la plus forte proportion de chlore.

Les chlorures d'or et de platine sont décomposés par la chaleur ; le chlorure de cuivre Cu Cl est changé en chlorure inférieur Cu^2 Cl comme quelques autres.

Certains d'entre eux chauffés modérément éprouvent des modifications isomériques. A froid le chlorure de cobalt est d'un rose faible ; quand on le chauffe, il prend une teinte bleue très-foncée. Si l'on écrit avec une solution de ce chlorure sur du papier ordinaire, l'écriture n'est pas visible quand l'encre est sèche ; elle apparaît en bleu lorsqu'on la chauffe, et le refroidissement la fait disparaître de nouveau, etc. C'est ce qu'on appelle une *encre sympathique*. Le chlorure de nickel possède une propriété semblable, et l'on emploie d'ordinaire pour cet usage un mélange de ces deux sels.

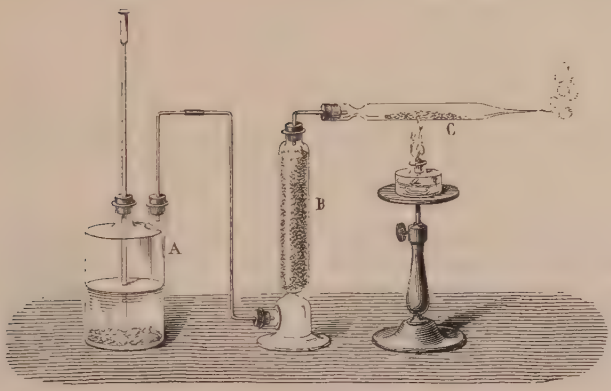
La lumière décompose le chlorure et l'iodure d'argent ; ces corps soumis au soleil brunissent, puis deviennent rapidement noirs. Cette simple propriété est la base de la photographie.

Les chlorures sont facilement décomposés par la pile en chlore et en métal, parce qu'ils fondent avec facilité : aucun ne résiste à son action, et le baryum, le strontium et le calcium se préparent par ce moyen.

704. **Action de l'hydrogène.** — Cet agent réducteur ramène à l'état métallique les chlorures comme les oxydes et les sulfures. La réaction est identique,

$$M\,Cl + H = M + H\,Cl.$$

L'appareil est le même (*fig.* 259).



(Fig. 259.)

Les chlorures des métaux de la première et de la deuxième section résistent seuls à la réduction.

705. **Action de l'oxygène, du soufre et des autres métalloïdes.** — L'oxygène décompose les chlorures des métaux qui ne font pas partie de la première et de la sixième section; le chlore est mis en liberté. Le soufre se comporte d'une façon analogue. L'azote et le charbon n'attaquent pas les chlorures, et l'action des autres métalloïdes est à peine connue.

706. **Action des métaux.** — Un métal réduit en général les chlorures des métaux qui sont d'une section plus élevée; ainsi le potassium et le sodium déplacent tous les autres, et c'est à leur aide qu'on prépare l'aluminium, le magnésium et plusieurs autres métaux,

$$Al^2 Cl^3 + 3\,Na = Al^2 + 3\,Na\,Cl.$$

707. **Action de l'eau.** — Un grand nombre de chlorures sont solubles dans l'eau, et leur dissolution convenablement évaporée reproduit le sel primitif. Les chlorures de magnésium et d'aluminium se dissolvent dans ce liquide; mais quand on évapore leur dissolution, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste de l'oxyde métallique. D'autres se

décomposent directement par l'eau, et fournissent soit de l'oxyde, soit un oxychlorure,

$$Sb\,Cl^5 + 5\,HO = Sb\,O^5 + 5\,H\,Cl,$$
$$3\,Sb\,Cl^3 + 6\,HO = 2\,SbO^3, Sb\,Cl^3 + 6\,H\,Cl.$$

Enfin, il y a quatre chlorures insolubles dans l'eau ; ce sont les chlorures d'argent Ag Cl, de mercure $Hg^2\,Cl$, de chrome $Cr^2\,Cl^3$ et de cuivre $Cu^2\,Cl$.

Action de l'ammoniaque. — Cette base est absorbée par la plupart des chlorures, et nous avons vu (244) que le chlorure d'argent en prenait de fortes proportions ; souvent il se forme des combinaisons définies entre le chlorure et l'alcali.

708. **Classification.** — Elle est encore analogue à celle des oxydes et des sulfures. Il existe des chlorures basiques, dont la formule est M Cl : les chlorures alcalins jouent toujours ce rôle. On en connaît d'indifférents, le chlorure de magnésium ; il y en a qui sont acides, les chlorures d'or, $Au^2\,Cl^3$ de platine $Pt\,Cl^2$, et l'on voit encore qu'ils sont plus chlorurés que ceux qui jouissent des propriétés basiques. Enfin, les chlorures acides s'unissent aux chlorures basiques pour former des chlorures salins, dits *chlorosels ;* tels sont par exemple les chloroplatinates d'ammoniaque ou de potasse $Az\,H^4\,Cl, Pt\,Cl^2$ ou K Cl, $Pt\,Cl^2$.

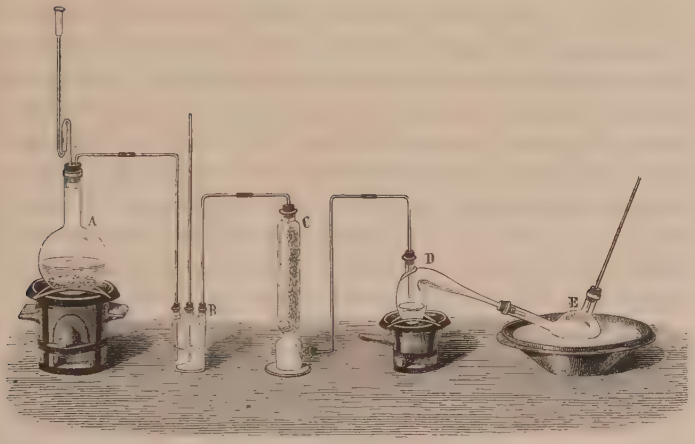
709. **État naturel. Préparation.** — Les chlorures de sodium et d'argent se rencontrent dans la nature.

1° Quand le métal est facilement attaquable et que le chlorure n'est pas décomposé par l'eau, on fait agir l'acide chlorhydrique sur le métal ; c'est ainsi qu'on prépare les chlorures de fer, de zinc, d'étain, etc.

2° On traite assez souvent par l'acide chlorhydrique soit l'oxyde ou le carbonate (chlorure de baryum, de calcium), soit le sulfure (338) (chlorure d'antimoine).

3° Les chlorures d'or et de platine se préparent par l'action du métal sur l'eau régale (400).

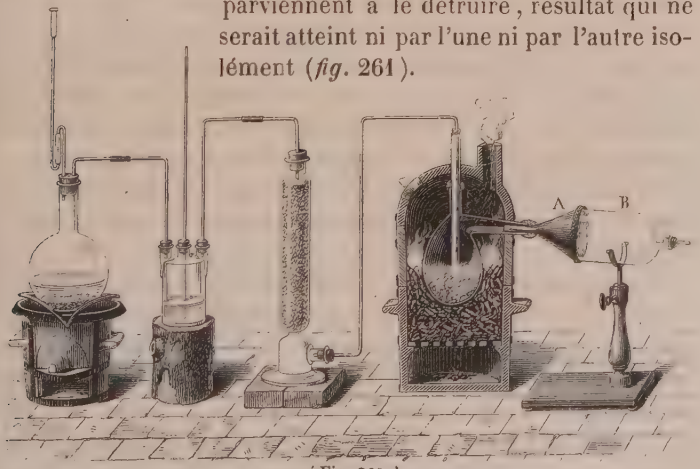
4° Quand le chlorure est volatil, on fait agir le chlore libre sur le métal ; c'est ainsi qu'on obtient les perchlorures d'étain, d'antimoine, etc. L'appareil est identique à celui dans lequel on



(Fig. 260.)

prépare les chlorures de phosphore, de soutre, etc. (*fig.* 260).

5° Il est certains métaux, comme l'aluminium, qui ne peuvent pas être préparés directement avec leurs oxydes ; on a recours alors aux chlorures, mais l'obtention de ces corps est elle-même très-difficile, et il faut faire intervenir deux substances qui, agissant chacune sur un des éléments de l'oxyde, parviennent à le détruire, résultat qui ne serait atteint ni par l'une ni par l'autre isolément (*fig.* 261).



(Fig. 261.)

Pour le chlorure d'aluminium, on fait un mélange intime d'alumine et de charbon ; on le place dans une cornue en grès, et quand elle est chauffée au rouge vif, on y fait arriver un courant de chlore bien desséché : il se produit d'abondants flocons de chlorure d'aluminium, que l'on condense dans une cloche en verre. Celle-ci ne peut être adaptée directement au col de la cornue ; on se sert, comme intermédiaire, d'un entonnoir en porcelaine A dont le goulot pénètre dans la cornue et dont la partie évasée est lutée contre la cloche B par de l'amiante cimentée avec de la terre.

710. L'histoire des bromures et des iodures offre la plus grande analogie avec celle des chlorures ; nous avons indiqué (357) (408) (413) la manière de reconnaître et de distinguer ces corps et même le procédé par lequel on arrive à doser le chlore, le brome et l'iode.

711. Les phosphures, arseniures, borures, siliciures et carbures sont peu connus. Les seuls composés importants sont les carbures de fer, que nous étudierons sous le nom d'aciers et de fontes.

ALLIAGES MÉTALLIQUES.

712. **Définition, utilité des alliages.** — On donne ce nom aux produits qui résultent de l'union des métaux entre eux. L'importance des alliages est considérable. En effet, on n'emploie guère à l'état isolé que sept métaux, le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, le platine, le plomb et l'aluminium ; mais ces métaux fournissent des alliages du plus haut intérêt, et les autres métaux sont exclusivement utilisés à l'état d'alliages.

Aucun métal ne possède à la fois la fusibilité, la tenacité, la facilité de prendre les empreintes qui sont nécessaires pour obtenir de bons caractères d'imprimerie ; l'alliage de 4 p. de plomb avec 1 p. d'antimoine remplit parfaitement ces conditions.

On ne peut pas faire des monnaies avec l'or et l'argent purs, parce que ces métaux sont trop mous ; on leur donne de la

dureté en les alliant à un dixième de cuivre. Ce dernier métal serait lui-même trop mou pour beaucoup d'usages; on lui communique de la dureté et plusieurs autres propriétés utiles en l'unissant à des proportions variables d'étain, d'aluminium, de zinc, de nickel ou de plomb. Le bronze ordinaire est un alliage de cuivre et d'étain, le laiton est formé par l'union du cuivre au zinc et à de petites quantités de plomb. Aucun métal ne peut remplacer ces alliages ; c'est pourquoi l'on a dit que la création d'un alliage peut avoir une importance égale à la découverte d'un métal. Nous étudierons les principaux alliages avec les métaux qui les forment.

713. **Propriétés physiques.** — Un alliage est généralement moins ductile, moins malléable, moins tenace, mais plus dur que ses générateurs. L'or, le cuivre, dont la malléabilité est extrême, deviennent cassants par leur union avec le plomb ou avec l'antimoine.

La densité des alliages n'est pas la moyenne de la densité des composants : ainsi, le laiton est plus lourd que l'indique le calcul, et le contraire arrive pour les alliages monétaires d'or et de cuivre, d'argent et de cuivre.

La fusibilité des alliages est plus grande que celle du métal le moins fusible, et souvent même ils fondent à une température plus basse que le métal le plus fusible. L'alliage de Darcet en est un exemple saillant. Quand on unit 8 p. de bismuth, 3 p. d'étain et 5 p. de plomb, on obtient un alliage qui fond à 94° 5, tandis que l'étain, le plus fusible des métaux qui le constituent, se liquéfie à 228°. Pour montrer ce fait curieux on fait bouillir de l'eau dans un ballon en verre, et l'on suspend un lingot de cet alliage dans le col du vase au moyen d'un fil. On voit bientôt des gouttes métalliques tomber dans l'eau, et quelques instants après tout l'alliage est à l'état liquide au fond du ballon.

Quand un alliage renferme un métal volatil, il est susceptible de se détruire par une chaleur suffisante. Le laiton perd du zinc quand on le chauffe très-longtemps. On extrait l'argent de ses minerais en l'unissant au mercure et en calcinant ensuite l'alliage pour volatiliser le mercure.

La trempe et le recuit peuvent modifier considérablement les propriétés des alliages ; ainsi Darcet a reconnu que le bronze, qui est aigre lorsqu'on le refroidit lentement, devient facile à travailler lorsqu'on l'a trempé dans l'eau froide. On peut dire d'une façon générale que le fer (qui d'ailleurs s'allie difficilement), le bismuth, l'antimoine, le zinc et le plomb augmentent la dureté des métaux, que le mercure, l'étain et le bismuth leur donnent de la fusibilité, et que le cuivre et surtout l'étain leur communiquent de la tenacité.

714. **Propriétés chimiques.** — Lorsque les métaux constituant un alliage sont, l'un électropositif, c'est-à-dire susceptible de former une base par son union avec l'oxygène, et l'autre électronégatif, c'est-à-dire capable de fournir un acide, l'alliage est plus oxydable que ces métaux : un alliage de 3 p. de plomb et de 1 p. d'étain prend feu quand on le chauffe suffisamment, et il continue à brûler comme de l'amadou, par la seule chaleur de la réaction, une fois qu'un de ses points a été enflammé. Ce phénomène est encore beaucoup plus saillant avec un alliage d'antimoine et de potassium nommé l'*alliage de Sérullas*. On chauffe fortement, dans un petit creuset en terre, un mélange intime de 100 p. d'émétique (tartrate double d'antimoine et de potasse) et de 3 p. de noir de fumée. Quand le creuset est froid, on le renverse pour en détacher l'alliage formé, puis on jette de loin quelques gouttes d'eau. L'oxydation est tellement rapide que la masse devient subitement incandescente et que de toutes parts sont projetées avec explosion des gerbes de matière enflammée. Dans d'autres cas l'alliage est moins oxydable que chacun des métaux.

Les mêmes phénomènes peuvent se reproduire avec les autres réactifs : le platine, qui est inattaquable par l'acide azotique, se dissout dans ce liquide lorsqu'il est allié à de grandes quantités d'argent aurifère. Au contraire, des traces d'argent disséminées dans une forte proportion d'or ne sont attaquées qu'avec une grande difficulté par l'acide azotique.

715. **Les métaux sont-ils des combinaisons ou des mélanges?** — On a longtemps admis la dernière hypothèse, parce

que les alliages paraissent s'obtenir avec des proportions quelconques des métaux. Il n'en est rien cependant, car si les alliages étaient des mélanges leurs propriétés seraient la moyenne des propriétés des métaux qui les forment, ce qui revient à dire que les alliages n'auraient pas une tenacité, une fusibilité, etc., propres, indépendantes de celles de leurs générateurs.

Il semble cependant que l'or s'unisse en proportions quelconques avec le mercure; mais si l'on exprime dans une peau de chamois des alliages contenant de grandes quantités de mercure, il reste toujours dans le nouet des cristaux renfermant un équivalent de mercure et deux équivalents d'or.

Il arrive là ce qu'on constate avec tous les autres corps. Mêle-t-on par exemple de l'acide borique anhydre et de l'eau; il se forme d'abord l'hydrate cristallisé BoO^3, 3HO, puis ce composé se dissout dans l'excès d'eau.

On observe quelquefois un dégagement de chaleur et de lumière dans l'union des métaux; mais si dans beaucoup de cas ces phénomènes sont insensibles, cela tient à ce qu'au moment de la combinaison la chaleur se disperse dans toute la masse, parce que les métaux sont bons conducteurs de la chaleur, et à ce qu'au moment de la combinaison l'un des métaux, passant de l'état solide à l'état liquide, absorbe pour changer d'état une grande quantité de chaleur, qui devient latente. Cette cause peut même amener un abaissement de température considérable.

Lorsqu'on fait tomber dans 1 kilogr. de mercure 150 gr. de bismuth, 150 gr. de plomb et 150 gr. d'étain, et qu'on agite le mélange avec un tube de verre contenant un peu d'eau, ce liquide ne tarde pas à se geler, et la température du bain métallique descend jusqu'à — 15°.

D'ailleurs, il résulte de tout ce que nous savons sur les combinaisons que les métaux, étant des corps analogues, s'uniront en un grand nombre de proportions, et que les alliages ressembleront considérablement à leurs générateurs.

716. **Liquation.** — Enfin, il est un phénomène, connu sous le nom de *liquation*, qui prouve d'une façon non douteuse

l'existence des combinaisons définies dans les alliages et du grand nombre de ces composés.

Nous avons vu que le bismuth, le plomb et l'étain formaient des alliages fusibles à des températures peu élevées. Si, après avoir chauffé l'un de ces alliages à une température notablement supérieure à celle de sa fusion, on le laisse refroidir en ayant soin d'y tenir plongée la boule d'un thermomètre, on voit la colonne baisser régulièrement, puis rester stationnaire, descendre de nouveau, demeurer ensuite sans variation, etc. On s'est assuré que chaque point d'arrêt correspond à la solidification d'un alliage *défini et cristallisé;* par conséquent l'alliage fondu, homogène en apparence, se sépare à une température voisine de son point de fusion en un certain nombre d'alliages de composition définie. Le thermomètre reste stationnaire par suite du dégagement de chaleur que produit le changement d'état.

On tire parti de cette propriété pour la séparation de l'argent qui accompagne le plomb.

Un phénomène analogue s'observe quand on chauffe ces sortes d'alliages à une température voisine mais inférieure à celle qui peut amener leur fusion, et il s'est produit de la façon la plus inattendue dans les circonstances suivantes : on avait imaginé de mettre, en certains points des chaudières à vapeur, des plaques formées par un alliage en proportions telles qu'il fondît à une température inférieure de quelques degrés à celle qui correspond à la tension maximum que devait atteindre la vapeur. Mais l'alliage de ces *plaques fusibles*, se trouvant ainsi à une température voisine de celle à laquelle il fond, se changea peu à peu en divers alliages, les uns plus fusibles et les autres moins fusibles que l'alliage primitif, de telle sorte que les premiers s'écoulèrent et que la plaque se perça comme un crible.

On utilise cette propriété pour l'extraction de l'argent qui se trouve dans les cuivres.

Le mot de *liquation* s'applique donc au même phénomène se produisant dans deux circonstances différentes.

717. **Fabrication.** — Généralement, on fond les métaux

dans des creusets qui sont le plus souvent en terre ou quelquefois en plombagine ou en fonte. Quand les pièces à couler sont considérables, comme des statues, des hélices de navire, etc., la fusion s'opère dans un four à réverbère; on recouvre le bain métallique de poussier de charbon. Si l'un des métaux est volatil, on ne l'introduit qu'au moment de la coulée. On brasse énergiquement, et l'on coule rapidement. Malgré ces précautions, il est difficile, avec certains alliages, d'éviter des liquations quand la masse est un peu considérable. C'est ce qui arrive dans la fabrication des canons; on donne au moule une longueur beaucoup plus grande que celle de la pièce, parce que la partie supérieure est trop riche en étain et doit être rejetée. Cette partie supérieure, nommée la *masselotte*, presse l'alliage du fond qui sert à faire le canon, et contribue à lui donner plus d'homogénéité.

Creuset brasqué. — Lorsqu'on se propose de fondre certains alliages et certains métaux oxydables, ou de réduire des composés oxygénés, et qu'on n'a pas à redouter une carburation, on place ces matières au milieu d'un creuset garni intérieurement de charbon en poudre.

Pour préparer ces creusets, on humecte du charbon avec très-peu d'eau de façon à en former une masse qui adhère à elle-même par la compression : c'est la *brasque*.

On en place un peu dans le fond du creuset, et l'on pose verticalement sur ce fond un mandrin conique en bois autour duquel on introduit et l'on tasse fortement de la brasque jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la partie supérieure du creuset. On retire le mandrin et on laisse sécher la brasque avant de se servir du creuset.

718. Principaux alliages.

Monnaie d'or	Or	900
	Cuivre	100
Monnaie d'argent	Argent	900
	Cuivre	100
Bijoux en or	Or	750, 850, 920
	Cuivre	250, 150, 80

Bijoux en argent	Argent	800
	Cuivre	200
Médailles d'or	Or	916
	Cuivre	84
Médailles et vaisselle d'argent	Argent	950
	Cuivre	50
Bronze des canons	Cuivre	90
	Étain	10
Bronzes des tamtams et des cymbales	Cuivre	80
	Étain	20
Bronze des cloches	Cuivre	78
	Étain	22
Bronze d'aluminium	Cuivre	90, 95
	Aluminium	10, 5
Laiton ordinaire	Cuivre	66
	Zinc	33
Chrysocale	Cuivre	90
	Zinc	10
Caractères d'imprimerie	Plomb	80
	Antimoine	20
Soudure des plombiers	Étain	33
	Plomb	66
Robinets, vaisselle d'étain	Étain	92
	Plomb	8
Mesures en étain (litres, décilitres)	Étain	82
	Plomb	18
Maillechort	Cuivre	50
	Zinc	25
	Nickel	25
Métal anglais	Étain	100
	Antimoine	8
	Cuivre	4
	Bismuth	1
Alliage fusible de Darcet	Bismuth	8
	Plomb	5
	Étain	3

SELS.

GÉNÉRALITÉS.

719. **Définition.** — La première définition rationnelle a été donnée par Lavoisier : *un sel est le résultat de la combinaison d'un acide avec une base.* Excellente pour l'époque où l'existence des hydracides était inconnue, elle ne peut être conservée aujourd'hui, car elle conduirait à éliminer de la classe des sels les composés analogues formés par les hydracides, le chlorure de sodium par exemple, qui est notre sel commun.

On adopte généralement une seconde définition, qui, plus générale que la précédente, représente comme elle l'idée dualistique sur laquelle repose notre nomenclature : *un sel est le résultat de la combinaison d'un élément électronégatif avec un élément électropositif.* Elle comprend tout aussi bien les oxysels ou sels de Lavoisier que les sulfosels (699), les chlorosels (708), les sels haloïdes (15). Elle serait même plus générale encore, car les sulfures, les oxydes et tous les composés minéraux peuvent être considérés comme formés d'un élément électro négatif avec un élément électro positif, mais on la limite aux précédents.

Il serait plus logique d'abandonner le système dualistique (25) et d'adopter la théorie unitaire de Davy et de Gerhardt (308 à 314), théorie qui réunit en un même groupe l'eau, les bases (385), les acides, les sulfures, les chlorures et les sels proprement dits, parce que tous ces corps sont susceptibles d'échanger mutuellement leurs éléments, de réagir les uns sur les autres par voie de double décomposition. Toutes les définitions particulières des corps composés disparaissent

dans ce système, mais il n'est pas admis jusqu'à présent dans l'enseignement classique.

720. **Propriétés organoleptiques.** — Les sels sont des corps solides à la température ordinaire. Sauf certains sels ammoniacaux et quelques cyanures et sulfures, ils sont dépourvus d'odeur. Quand ils sont solubles ils ont une saveur propre, qui dépend de la nature de la base ; car

les sels de soude sont salés,
— de magnésie — amers,
— d'alumine — astringents,
— de plomb — sucrés, puis astringents.

Lorsque l'acide d'un sel est coloré, ses sels le sont aussi. Les sels anhydres formés par un acide incolore ne sont généralement pas colorés. Ainsi, quand on dessèche le sulfate de cuivre et le sulfate de fer hydratés, qui sont tous deux colorés, le premier en bleu, le second en vert, ces sels deviennent incolores en perdant leur eau. On obtient le même résultat en versant de l'alcool dans leur dissolution aqueuse : l'alcool s'empare de l'eau, et le sel se précipite incolore.

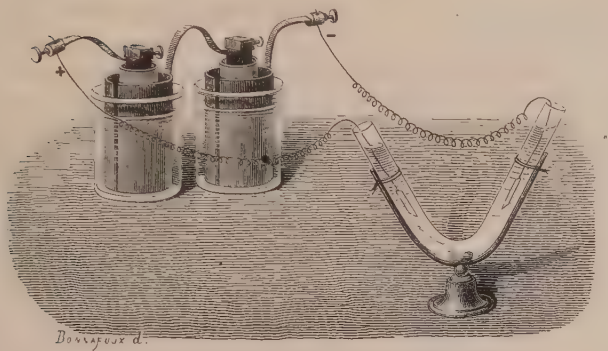
Une même base fournit des sels dont la couleur est caractéristique :

les sels de protoxyde de fer sont verts.
— peroxyde de fer — jaunes rougeâtres.
— cuivre — bleus ou verts.
— d'or — jaunes.

Un grand nombre de sels sont toxiques. Quand la base ou l'acide sont vénéneux et que l'autre élément est inoffensif le sel est en général dangereux. Les sels de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique sont des poisons violents; les carbonates de plomb, de cuivre sont vénéneux.

721. **Action de l'électricité.** — Les sels sont décomposés par les courants électriques ; si le sel est dissous dans l'eau, la séparation s'opère avec un ou deux éléments.

Le cas le plus général est le suivant : le métal se porte au pôle négatif, et l'acide et l'oxygène de la base se rendent au pôle positif.



(Fig. 262.)

On montre ce fait en plaçant dans un tube en U (*fig.* 262) des dissolutions métalliques de cuivre, de plomb, de zinc, d'argent, d'or, etc. La liqueur devient acide autour du fil qui communique avec le pôle charbon de la pile de Bunsen, et le métal recouvre l'autre fil ; si la pile est très-faible le métal se précipite souvent en beaux cristaux. L'expérience réussit parfaitement avec une dissolution très-étendue d'acétate de plomb ou de nitrate d'argent, et le mieux est de se servir alors du voltamètre ordinaire (162) en enlevant les deux tubes destinés à recueillir les gaz.

La galvanoplastie, l'argenture et la dorure galvaniques reposent sur cette propriété des sels.

Diverses réactions secondaires peuvent intervenir. Elles prouvent que l'oxygène de la base se porte au pôle positif ; en effet, quand on opère avec l'acétate de plomb il se dépose au pôle positif du bioxyde de plomb PbO^2, qui prend de très-belles teintes irisées, comme l'a montré M. Becquerel.

Si le métal renfermé dans le sel décompose l'eau, si, par exemple, on opère avec du sulfate de soude, on obtient encore de l'acide sulfurique et de l'oxygène au pôle positif et du sodium au pôle négatif ; mais ce métal, rencontrant l'eau, se transforme en soude avec dégagement d'hydrogène, car on obtient 1 équiv. ou 1 d'hydrogène pour 1 équiv. ou 31 de soude.

722. **Action de la lumière.** — La lumière décompose

quelques sels des métaux de la sixième section, et notamment les sels d'argent.

723. **Action de la chaleur sur les sels.** — Cette action est intimement liée à celle de l'eau qui entre dans leur composition. Prenons le cas le plus complexe, un sel hydraté, le sulfate de soude, $NaO, SO^3 + 10\,HO$, par exemple. Ce corps, chauffé dans une capsule en porcelaine ou même dans un ballon en verre, commence par se dissoudre dans son eau de cristallisation; on dit alors qu'il est en *fusion aqueuse*. L'eau s'évaporant, la masse s'épaissit peu à peu et redevient solide; si l'on poursuit l'action de la chaleur le sel reprend l'état liquide, et l'on a la fusion proprement dite ou *fusion ignée*.

Le sulfate de soude une fois fondu conserve l'état liquide et reste en *fusion tranquille*, quelque forte et prolongée que soit la température, mais il n'en est pas toujours ainsi. Quelques sels, comme ceux que fournit l'ammoniaque, sont volatils. Dans la majeure partie des cas, le sel se décompose : tels sont les azotates, la plupart des sulfates, des carbonates, etc.

La chaleur peut produire quelques autres effets : certains sels, le chlorure de sodium est de ce nombre, *décrépitent* quand on commence à les chauffer. Ce phénomène tient à la présence d'une certaine quantité d'humidité entre les lamelles cristallines; quand cette eau prend l'état de vapeur, elle presse sur les parois des cristaux et les fait éclater avec une petite explosion.

D'autres sels sont phosphorescents : le fluorure de calcium jouit de cette propriété.

724. **Eau dans les sels.** 1° **Eau d'interposition.** — L'eau peut se trouver unie aux éléments d'un sel de plusieurs manières différentes. Lorsqu'un sel cristallise en présence de l'eau nous venons de voir qu'il pouvait en rester mécaniquement entre les feuillets cristallins. Cette eau se nomme l'*eau d'interposition*, on s'en débarrasse en exprimant entre des doubles de papier buvard le sel réduit en poudre fine.

725. 2° **Eau de cristallisation. — Étuves.** Certains sels absorbent de l'eau pour cristalliser : on les dit sels *hydratés*, par opposition avec ceux qui ne renferment pas d'eau et

qu'on nomme sels *anhydres*. Il y a toujours un rapport simple entre le nombre d'équivalents d'eau et le nombre d'équivalents de sel anhydre qui existent dans un sel hydraté. Ce rapport, invariable quand les conditions de la cristallisation sont identiques, peut changer lorsque la cristallisation s'opère à des températures ou dans des circonstances différentes :

La formule du sulfate de magnésie cristallisé à 0° est $MgO, SO^3 + 12\,HO$.
— 15° — $MgO, SO^3 + 7\,HO$.
— 30° — $MgO, SO^3 + 6\,HO$.

Comme la forme cristalline varie avec la proportion d'eau, il est juste de l'appeler *eau de cristallisation*.

Quand on chauffe de 110° à 130° un sel hydraté, l'eau de cristallisation s'échappe ; cette dessiccation s'opère facilement dans une étuve, c'est-à-dire dans une caisse en cuivre qui est environnée de toutes parts par un double fond dans lequel on place de l'huile. La température est facile à déterminer parce que la paroi supérieure est percée d'un trou dans lequel on passe un thermomètre. On place un poids déterminé du sel dans une capsule de porcelaine ou dans un tube en verre, et on le soumet à l'action de la chaleur jusqu'à ce que deux pesées successives indiquent le même poids.

La constitution des sels n'est pas modifiée par le départ de leur eau de cristallisation, car si l'on redissout le sel desséché, il se reforme des cristaux semblables aux premiers et possédant une composition identique.

726. 3° **Eau de constitution.** — Nous avons vu (451) que certains sels renfermaient de l'eau qui ne se séparait qu'à une température voisine du rouge, et que lorsque cette eau était éliminée la constitution du sel était modifiée, car il n'avait plus la propriété de reformer le sel primitif quand on le faisait cristalliser de nouveau ; ces faits justifient parfaitement le nom d'*eau de constitution* sous lequel on la désigne.

727. **Action de l'eau sur les sels.** — Trois cas peuvent se présenter : ou bien le sel est soluble dans l'eau, ou bien il ne peut pas s'y dissoudre, ou bien il est décomposé par ce liquide.

Le premier cas est le plus ordinaire.

L'insolubilité des sels n'est jamais absolue : au premier rang se placent le chlorure d'argent et le sulfate de baryte.

Les sels décomposables par l'eau sont ceux qui sont formés soit par un acide, soit par une base faible, insoluble ; nous citerons les stéarates alcalins et les sels de bismuth, d'étain, d'antimoine. L'azotate de bismuth, $Bi^2O^3, 3\,AzO^5$, se dissout dans une petite quantité d'eau ; si l'on verse cette dissolution dans une grande masse de ce liquide, un azotate de bismuth très-basique se dépose, et il reste en solution le sel complémentaire, renfermant beaucoup d'acide. L'inverse a lieu quand on opère avec le stéarate de potasse ; c'est du stéarate acide qui se précipite. En résumé, l'élément insoluble se dépose, entraînant avec lui des quantités variables mais toujours faibles de l'élément soluble.

Détermination de la solubilité. — Revenons à la première classe de sels. Il est très-important de connaître leur solubilité, car on utilise cette propriété pour les purifier, et même pour les préparer (azotate de potasse). A cet effet, on place un excès du sel dans un ballon en verre avec l'eau ou le liquide dans lequel on veut déterminer la solubilité, puis, au moyen d'une étuve bien réglée, on maintient pendant une heure environ ce vase à la température pour laquelle on cherche la solubilité. Ceci fait, on décante rapidement dans une capsule tarée une certaine quantité de la liqueur, en ayant soin de ne pas entraîner une partie du sel qui est au fond du vase, et l'on pèse la capsule : soit P l'augmentation de poids. On évapore à sec avec beaucoup de soin, et l'on pèse le résidu : soit p l'augmentation de poids ; on en conclura que P-p du dissolvant contenait p du corps soluble. On rapporte en général ces solubilités à 100 parties d'eau.

Comme les sels sont d'ordinaire plus solubles à chaud qu'à froid, il vient naturellement à l'esprit l'idée de chauffer le vase au-dessus du point où l'on veut déterminer la solubilité, et de laisser ensuite la température descendre au degré convenable. Ce procédé ne doit pas être préféré au précédent, en raison d'un phénomène qu'on connaît sous le

nom de *sursaturation;* lorsqu'on l'emploie, il faut avoir soin d'agiter fortement les liqueurs au moment de la décantation.

728. **Sursaturation.** — Le sulfate de soude se prête parfaitement à la production de ce phénomène. On fait dissoudre 2 parties de ce sel dans 1 partie d'eau, on jette la liqueur presque bouillante sur un filtre, et l'on recueille le liquide filtré dans des ballons en verre, qu'on laisse refroidir à l'abri de l'agitation. La liqueur ne donne aucun dépôt, malgré qu'elle contienne beaucoup plus de sel qu'elle n'est susceptible d'en dissoudre normalement; mais si l'on vient à y faire tomber un cristal de sulfate de soude, à y plonger une baguette, ou à secouer fortement le vase, elle cristallise aussitôt.

On varie cette expérience en remplissant aux trois quarts de la même solution un tube de verre étranglé et en le fermant à la lampe après avoir chassé l'air par l'ébullition des couches supérieures du liquide. On peut secouer le tube, le refroidir à 0° sans que la cristallisation s'opère, mais si l'on vient à casser la pointe, la liqueur se prend en masse avec une telle rapidité que l'on apprécie parfaitement, à l'aide de la main, le dégagement de chaleur qui accompagne le passage de l'état liquide à l'état solide.

Ces expériences sont très-capricieuses, et diverses circonstances, qui sembleraient devoir être insignifiantes, les empêchent de réussir, sans qu'on en sache la cause.

729. **Courbes de solubilité.** — Prenons pour exemple l'azotate de potasse. On trouve par le moyen que l'on vient de décrire que 100 p. d'eau dissolvent

à 0°	13	parties de ce sel,
à 5°	17	»
à 10°	21	»
à 15°	27	»
etc.	etc.	

Pour représenter graphiquement cette solubilité, on tracera sur la ligne O X des longueurs égales destinées à représenter les diverses températures; le mieux est d'employer une feuille de papier quadrillé. Aux points 0, 5, 10, 15, etc., on élèvera des perpendiculaires proportionnelles aux nombres 13, 17, 21, 27, etc., et l'on joindra les extrémités de ces lignes par un trait continu : ce trait est la courbe du sel.

En général, la solubilité des sels croît avec la température; par conséquent, la courbe s'élève et tourne sa convexité vers la ligne des abscisses O X, comme dans l'exemple précédent. Il est cependant quelques sels, comme le sel marin, qui ne sont pas sensiblement plus solubles à chaud qu'à froid; il est clair que la ligne de solubilité est alors à peu près droite et horizontale.

La courbe du sulfate de soude hydraté Na O, S O^3 + 10 H O présente une forme remarquable. Elle s'élève rapidement pour les températures comprises entre 0° et 33°; à partir de ce point elle s'abaisse vers l'axe des abscisses en lui tournant toujours sa convexité; par suite le sulfate de soude présente à 33° un maximum de solubilité. Ce fait singulier tient à un changement dans la constitution du sel; en effet, le sulfate de soude renferme 10 équivalents d'eau quand il se dépose dans une liqueur qui est à une température inférieure à 33°, mais il est anhydre lorsqu'il cristallise par évaporation d'une eau mère maintenue au-dessus de 33°. La seconde partie de la courbe s'applique donc à un autre sel que la première.

Dans le tableau ci-joint nous donnons les courbes de solubilité de l'azotate de potasse, du chlorure de sodium, de l'azotate de soude et du chlorure de potassium. Comme la solubilité du salpêtre est très-considérable à chaud, il aurait fallu un tableau très-haut pour la représenter. Nous avons tourné la difficulté en recommençant la courbe sur l'axe des abscisses. La quantité d'azotate de potasse dissoute à 115° est 100 + 100 + 100 + 15 = 315 p.

730. **Solubilité dans les solutions salines.** L'eau saturée d'un sel est susceptible d'en dissoudre un autre. Si ce nou-

veau sel renferme la même base que le premier, il sera moins soluble dans le premier sel que dans l'eau pure : ainsi, de l'eau saturée d'azotate de potasse dissout moins de chlorure de potassium que l'eau pure.

L'inverse peut arriver si l'acide et la base sont différents. De l'eau chargée de chlorure de sodium dissout plus d'azotate de potasse que l'eau pure ; ce fait tient à ce qu'il se produit une double décomposition.

731. **Phénomènes calorifiques qui accompagnent la dissolution des sels. Mélanges réfrigérants.** — Lorsqu'un sel se dissout, on observe tantôt une élévation, tantôt un abaissement de température. Ce fait est dû à ce que deux phénomènes inverses peuvent se produire : 1° un phénomène chimique, qui dégage de la chaleur : c'est la combinaison de l'eau avec le sel ; 2° un phénomène physique, qui s'opère avec absorption de chaleur : c'est la dissolution proprement dite. Suivant que l'un ou l'autre prédomine, il se produit une élévation ou un abaissement dans la température.

Quand on met du chlorure de calcium anhydre avec de l'eau, la température s'élève, parce que ces deux corps s'unissent et que la chaleur dégagée par la formation du composé Ca Cl, 6 H O, qui prend naissance, est supérieure à la chaleur absorbée par cet hydrate pour se *dissoudre* dans l'excès d'eau. Au contraire, cet hydrate Ca Cl, 6 H O produit un abaissement considérable de température quand il se dissout, parce qu'aucun phénomène chimique ne vient contre-balancer l'effet physique.

Cet hydrate est un réfrigérant excellent; mais il est clair que le refroidissement sera beaucoup plus énergique si l'on substitue la glace à l'eau liquide, parce que l'effet frigorifique produit par la fusion de la glace viendra s'ajouter à celui qui résulte de la dissolution du sel.

Tel est le principe des mélanges réfrigérants. Voici les plus employés :

Neige	1 p.	de 0° à — 17°.
Sel ordinaire	1 p.	

Neige . . . . . 2 p.		
Chlorure de calcium hydraté. 3 p.	de 0° à — 45°.	
Acide chlorhydrique . . . . 5 p.		
Sulfate de soude cristallisé. 8 p.	de + 10° à — 16°.	

732. **Sels déliquescents et efflorescents.** — Certains sels très-avides d'eau, comme le carbonate de potasse, le chlorure de calcium, se liquéfient à l'air en absorbant son humidité; on les appelle sels *déliquescents*, et l'on s'en sert pour dessécher les corps. Au contraire, certains sels hydratés, tels que le carbonate, le sulfate de soude, ont si peu d'affinité pour l'eau qu'ils perdent en partie leur eau de cristallisation quand on les abandonne dans l'air; on les nomme sels *efflorescents*.

733. **Action des métalloïdes.** — L'oxygène, l'air et surtout le chlore peuvent suroxyder la base ou l'acide de certains sels. Tels sont les sels de protoxyde de fer et d'étain, qui sont changés en sels de peroxyde et les sulfites qui sont transformés en sulfates.

L'hydrogène, le carbone se comportent comme des agents réducteurs.

L'action des autres métalloïdes sera développée lors de l'étude de chaque classe de sels.

734. **Action des métaux.** — Richter a montré (78) que les métaux peuvent se précipiter les uns les autres de leurs dissolutions. En général, un métal précipite les métaux qui sont d'une section postérieure à la sienne; il y a des exceptions, et de plus il est clair que l'expérience n'est pas possible avec les métaux qui décomposent l'eau, de sorte que c'est le fer et les métaux voisins qui en précipitent le plus grand nombre.

Les expériences connues sous le nom d'*arbres de Saturne et de Diane* sont basées sur des déplacements de ce genre.

Arbre de Saturne. On dissout 40 gr. d'acétate de plomb dans un litre d'eau, on l'acidule par quelques gouttes d'acide acétique, et l'on remplit de cette liqueur un flacon à large goulot. D'autre part, on fixe au bouchon en liége de ce flacon un petit barreau de zinc autour duquel on enroule des fils

de laiton qui se dispersent dans la liqueur. Le plomb (son ancien nom était Saturne) se précipite en grande masse sur le zinc, c'est-à-dire sur le tronc de l'arbre, puis plus faiblement sur les fils de laiton qui simulent les branches.

Le premier dépôt se forme, parce que le plomb a moins d'affinité pour l'oxygène que le zinc; mais ensuite ces deux métaux forment une pile dans laquelle le métal précipitant joue le rôle d'élément électropositif.

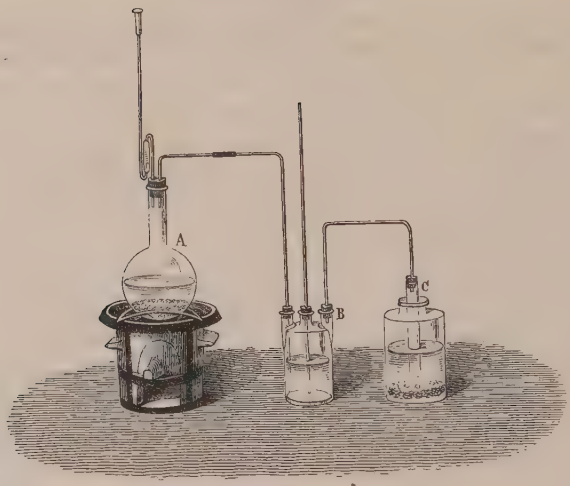
Arbre de Diane. Pour faire l'arbre de Diane (l'argent était dédié à Diane) on verse du mercure dans un verre, et on le recouvre d'une solution de nitrate d'argent. L'argent se précipite et s'allie au mercure pour donner un amalgame en longues aiguilles figurant encore une arborescence.

735. **Action des acides, des bases des sels sur les sels. Lois de Berthollet.** — Les chimistes du siècle dernier crurent pouvoir expliquer tous les phénomènes de décomposition des corps par des différences d'affinité. Pour eux, l'affinité était une force constante dans chaque corps, et par conséquent susceptible d'une évaluation numérique. Bergmann en arriva même à créer des *tables d'affinité* par lesquelles il avait la prétention de faire connaître les réactions que les divers corps produiraient quand on les mettrait en présence de telle ou telle autre substance.

Berthollet prouva que les indications de ces tables étaient souvent mensongères, car une matière donnée est capable, quand les circonstances changent, tantôt d'en déplacer une autre, tantôt d'être déplacée par elle. Une expérience des plus intéressantes, due à M. Pelouze, ne laisse aucun doute à cet égard.

Lorsqu'on verse de l'acide acétique dans une solution aqueuse de carbonate de potasse, il se forme de l'acétate de potasse et l'acide carbonique se dégage. Quand, au contraire, on fait une solution alcoolique d'acétate de potasse et qu'on y dirige un courant d'acide carbonique (*fig.* 264), il se précipite du carbonate de potasse, et l'acide acétique devient libre.

Berthollet nia cette influence de l'affinité, et montra que les réactions des sels sur les acides, sur les bases et sur les sels



(Fig. 264.)

étaient intimement liées avec certaines propriétés des corps, au premier rang desquelles sont la *volatilité* et l'*insolubilité*.

Nous avons fait connaître les règles posées par Berthollet, et nous avons fourni des exemples à l'appui (59-60-61). Nous nous contenterons ici d'en rappeler les principes.

1re *et* 2e *loi*. Toutes les fois qu'on place un acide, une base ou un sel en présence d'un sel, ces deux corps réagissent s'il peut se former soit un composé *plus insoluble*, soit un composé *plus volatil* que ceux que l'on a mis en présence.

Ces deux lois admises, rien n'est plus simple que l'explication des deux expériences contradictoires que nous venons de décrire. Si, dans la première, l'acide acétique déplace l'acide carbonique, c'est parce que ce dernier acide est *volatil*. Si, dans la seconde, l'acide acétique est expulsé, c'est parce que l'acide carbonique forme un sel *insoluble* avec la potasse dans les conditions où il a été placé.

Dans ces exemples, c'est la nature du dissolvant qui a produit les phénomènes inverses; des variations dans la température peuvent amener des résultats analogues. Lorsque l'on verse-

de l'acide sulfurique dans un silicate alcalin, la silice, qui est insoluble, est immédiatement précipitée ; mais quand on chauffe au rouge un sulfate alcalin avec de la silice, c'est le contraire qui arrive : il reste du silicate alcalin et il se dégage de l'acide sulfurique, ou du moins un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène. Cette dernière réaction réussit également avec le plâtre (sulfate de chaux), et l'on comprend que si le soufre et les pyrites venaient à manquer, on pourrait peut-être utiliser cette décomposition pour la fabrication de l'acide sulfurique. La préparation de l'azotate de potasse et l'extraction du sulfate de soude de l'eau de la mer nous offriront d'autres exemples saillants de ces phénomènes inverses de décomposition.

3e *loi*. La fusibilité des corps paraît être également capable d'influer sur les réactions chimiques. Pour attaquer les silicates insolubles, on les chauffe avec de la potasse ou de la soude; celles-ci déplacent les autres bases, et il en résulte un silicate fusible et soluble.

4e *loi*. Enfin, la masse du corps peut, dans certains cas, déterminer les décompositions chimiques (62).

736. **Influence de l'affinité.** — Faut-il conclure de ces faits que la force spéciale que nous avons appelée l'affinité est étrangère à toutes les décompositions, et doit-on proscrire de la manière la plus absolue toutes les explications fondées sur les différences d'affinité? Loin de là : quand on place une lame de fer dans un sel de cuivre, ce dernier est précipité et le fer entre en dissolution. Or le fer est tout aussi insoluble que le cuivre; si ce dernier est mis en liberté, c'est que son affinité pour l'oxygène est moindre que celle du fer, comme toutes les expériences tendent à le prouver.

L'oxyde de cuivre, Cu O, est tout aussi insoluble que l'oxyde d'argent Ag O. Aucune réaction ne se déclare quand on fait bouillir le premier avec une solution d'azotate d'argent, tandis que l'azotate de cuivre est décomposé par l'oxyde d'argent,

$$\mathrm{Cu\,O, Az\,O^5} + \mathrm{Ag\,O} = \mathrm{Ag\,O, Az\,O^5} + \mathrm{Cu\,O}.$$

Dans cette expérience de Gay-Lussac, l'influence de l'affinité

n'est pas contestable, car l'oxyde de cuivre est une base faible qui ne sature pas les acides, tandis que l'oxyde d'argent neutralise même l'acide sulfurique et l'acide azotique.

Il n'est pas douteux que l'acide sulfurique soit un acide plus énergique que l'acide borique : le premier s'unit aux bases avec violence, tandis que le second ne s'y combine qu'avec peine. Supposons que l'on prenne une dissolution de borate de soude tellement étendue que l'acide borique qu'elle contient ne puisse pas se précipiter si on le met en liberté, et qu'on y verse de l'acide sulfurique, ce dernier acide s'emparera de la soude au fur et à mesure qu'il tombera dans la liqueur; car si l'on a eu le soin de la colorer par du tournesol on verra apparaître non pas la teinte vineuse que l'acide borique communique à ce réactif, mais la nuance rouge pelure d'oignon que lui donne l'acide sulfurique. Ce dernier déplace donc l'acide borique, même quand la liqueur est assez étendue pour que cet acide y reste dissous.

Les sels entre eux fournissent des phénomènes analogues. Dulong a constaté que si l'on fait bouillir du sulfate de baryte avec un grand excès de carbonate alcalin en dissolution, le sel insoluble est complétement détruit :

$$BaO,SO^3 + KO,CO^2 = BaO,CO^2 + KO,SO^3.$$

Cette réaction ne s'applique pas seulement au sulfate de baryte, mais encore aux autres sulfates, aux phosphates, aux arséniates, aux silicates insolubles, de sorte qu'elle constitue un moyen précieux pour l'analyse des sels insolubles.

Deux faits sont à noter. Quand on n'emploie pas un grand excès de carbonate alcalin la décomposition n'est que partielle; donc la masse intervient. De plus, si l'on fait bouillir du carbonate de baryte avec une dissolution de sulfate de potasse on obtient une certaine quantité de carbonate de potasse et de sulfate de baryte; il s'établit donc un certain état d'équilibre.

M. Malaguti a déduit de ces faits et d'un grand nombre d'autres que ce mode de décomposition s'appliquait à tous les sels insolubles, et il a tiré de ses expériences la conclu-

sion suivante : La décomposition des sels insolubles par les sels solubles a lieu sous la triple influence de *l'affinité*, des *masses*, et *de la cohésion*.

M. Malaguti a constaté pareillement que deux sels insolubles peuvent réagir. Le fait n'est pas douteux quand on traite le sulfure de cadmium, qui est jaune, par le chlorure d'argent, qui est blanc : le mélange noircit par suite de la formation du sulfure d'argent,

$$Ag\,Cl + Cd\,S = Cd\,Cl + Ag\,S.$$

Reste à étudier une dernière circonstance. Que se passe-t-il quand on met en présence deux sels dissous, et qu'il ne peut en résulter aucun produit volatil ou insoluble?

Si l'on mélange une dissolution d'acétate de soude avec une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, rien ne se précipite et rien ne se dégage. On constate néanmoins qu'il s'est formé de l'acétate de fer et par suite du sulfate de soude, car la liqueur brunit et donne un précipité noir par l'acide sulfhydrique; or l'acétate de fer est, des quatre sels qui peuvent exister dans ce mélange, le seul qui soit brun et précipitable en noir par l'acide sulfhydrique. On a :

$$Fe\,O, S\,O^3 + Na\,O, C^4H^3O^3 = Fe\,O, C^4H^3O^3 + Na\,O, S\,O^3.$$

L'échange a-t-il été complet? Non : il résulte des recherches de M. Malaguti que dans ces circonstances il se forme quatre sels. Cet habile chimiste a été plus loin, et il a déduit d'un très-grand nombre d'expériences que la production des deux nouveaux sels est très-forte quand chaque sel primitif contient un principe relativement énergique, et qu'elle est faible si les principes les moins énergiques se trouvent unis dans le même sel. En voici un exemple saillant : lorsqu'on mêle deux dissolutions très-étendues, et à équivalents égaux, d'azotate de plomb et d'acétate de potasse, les quatre-vingt-douze centièmes environ de ces sels échangent leurs éléments. Quand, au contraire, on mélange des équivalents égaux d'azotate de potasse et d'acétate de plomb, la proportion d'azotate de potasse décomposée n'est que de neuf pour cent.

Nous résumerons ainsi toute cette discussion. L'action de l'affinité éprouve des perturbations profondes sous l'influence de certaines circonstances physiques, telles que l'insolubilité, la volatilité, la fusibilité, etc., et l'on doit à Berthollet d'avoir mis en lumière toute l'importance de ces causes perturbatrices. Mais les belles expériences de M. Malaguti que nous venons de citer permettent de donner de ces faits une explication des plus simples, qui les fait rentrer dans la règle générale.

Prenons pour exemple l'action de la baryte sur le sulfate de soude : comme un *acide* et deux *bases* se trouvent en présence *celles-ci doivent se partager l'acide*. La baryte s'empare donc d'une certaine quantité de cet acide, mais comme le sulfate de baryte produit est insoluble, ce sel se *précipite*, ce qui revient à dire qu'il est soustrait au système de la réaction. Une nouvelle dose de baryte intervient alors, et comme la quantité de sulfate de baryte formée est également enlevée de la sphère d'action par son insolubilité, la réaction doit se continuer de proche en proche, tant qu'il restera de la baryte et du sulfate de soude dans la liqueur.

On expliquerait de même la préparation de l'acide azotique (bouillant à 86°), ou celle de l'acide chlorhydrique (corps gazeux), par l'action de l'acide sulfurique (bouillant à 325°) sur l'azotate de soude ou sur le chlorure de sodium.

GÉNÉRALITÉS SUR LES CARBONATES, LES SULFATES ET LES AZOTATES.

CARBONATES.

737. **Propriétés physiques.** — Ces sels sont sans odeur, à l'exception du carbonate d'ammoniaque. L'eau pure ne dissout que les carbonates alcalins; mais l'eau chargée d'acide carbonique est susceptible de dissoudre les carbonates de baryte, de magnésie, de chaux, de fer, et nous avons vu (188) que c'était grâce à cette propriété que l'acide carbonique ne s'accumulait pas dans l'air, et que la chaux et le fer, nécessaires aux végétaux et aux animaux, pénétraient dans leurs organes.

738. **Action de la chaleur.** — Cet agent les décompose tous, à l'exception des carbonates alcalins et du carbonate de baryte; les autres n'exigent même pas le rouge pour se détruire, sauf le carbonate de strontiane. L'acide se dégage et la base reste comme résidu, à moins qu'elle ne se détruise par la chaleur comme l'oxyde d'argent, ou qu'elle ne se suroxyde comme l'oxyde de fer, auquel cas on obtient de l'oxyde Fe^3O^4 et un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Les carbonates indécomposables par la chaleur seule ne résistent pas quand on les chauffe au rouge dans un courant de vapeur d'eau ou de tout autre gaz inerte,

$$NaO,CO^2 + HO = NaO,HO + CO^2.$$

739. **Action des métalloïdes.** — Leur action est nulle à froid. A chaud, l'oxygène, le chlore et le soufre se comportent comme ils le feraient avec les oxydes.

Le carbone, l'hydrogène et les autres métalloïdes avides

d'oxygène sont susceptibles d'agir sur l'oxyde et sur l'acide carbonique.

L'*hydrogène* donne de l'oxyde de carbone et la base si l'hydrogène ne peut pas la réduire ; c'est ce qui arrive pour les carbonates alcalins, alcalino-terreux et terreux :

$$NaO,CO^2 + H = CO + NaO,HO.$$

Avec les autres carbonates on obtient le métal,

$$CuO,CO^2 + 2H = Cu + CO + 2HO.$$

Le *carbone* réduit à l'état métallique tous les carbonates, à l'exception de ceux des métaux alcalino-terreux et terreux; avec ces corps on obtient l'oxyde,

$$CaO,CO^2 + C = CaO + 2CO.$$

En général, il se produit de l'oxyde de carbone en même temps que le métal,

$$KO,CO^2 + 2C = K + 3CO.$$

Cependant, on obtient de l'acide carbonique quand le carbonate et l'oxyde sont facilement réductibles,

$$2(AgO,CO^2) + C = 2Ag + 3CO^2.$$

740. **Action des acides, des bases, des sels.** — 1° *Acides.* La plupart des acides décomposent les carbonates, en raison de la volatilité de l'acide carbonique. Cette réaction est la base de la préparation de cet acide (575).

2° *Bases.* La baryte, la strontiane et la chaux, c'est-à-dire les bases solubles auxquelles correspond un carbonate *insoluble*, décomposent les carbonates alcalins : c'est le principe de la préparation de la potasse et des alcalis.

$$KO,CO^2 + CaO,HO = \underset{\text{insoluble.}}{CaO,CO^2} + KO,HO.$$

3° *Sels.* Tous les sels dont la base n'est pas un alcali précipitent par les carbonates alcalins en présence de l'eau. Le précipité est le carbonate de la base contenue dans le sel,

$$BaO,AzO^5 + KO,CO^2 = BaO,CO^2 + KO,AzO^5$$

à l'exception du cas où la base est un sesquioxyde ; alors c'est cet oxyde qui se précipite :

$$Al^2O^3, 3SO^3 + 3(KO, CO^2) = \underset{\text{insoluble.}}{Al^2O^3} + 3CO^2 + 3(KO, SO^3).$$
$$\text{volatil.}$$

En résumé, cette triple action est une application des lois de Berthollet.

741. **Composition.** — Tous les carbonates solubles sont alcalins au tournesol. On a pris comme carbonates neutres ceux qui ont pour formule générale

$$MO, CO^2,$$

parce que ce sont les plus abondants (85).

Il existe aussi des bicarbonates $MO\,HO, 2\,CO^2$ et des sesquicarbonates alcalins $2\,MO\,HO, 3\,CO^2$. Enfin on connaît des hydrocarbonates de cuivre (malachite, azurite) et de quelques autres métaux.

742. **Caractères génériques.** — Les carbonates font effervescence avec les acides, et dégagent un gaz incolore, inodore, à peine acide, troublant l'eau de chaux et éteignant les corps en combustion.

On distingue les carbonates neutres solubles des bicarbonates en y versant un sel de magnésie dissous. Les premiers donnent un précipité blanc de carbonate neutre de magnésie, les seconds ne fournissent pas de précipité à la température ordinaire, mais si l'on porte la liqueur à l'ébullition, l'excès d'acide carbonique se dégage et le carbonate neutre se dépose.

État naturel. — Le carbonate de chaux est le plus abondant ; il forme une notable partie de l'écorce du globe. On y rencontre encore les bi et sesquicarbonates de soude, les carbonates neutres de baryte, de strontiane, de magnésie, de protoxyde de fer et les hydrocarbonates de cuivre.

743. **Préparation.** — Tous les carbonates insolubles se préparent au moyen des carbonates alcalins, par voie de double décomposition (737).

De Senarmont, en opérant dans des tubes scellés à de hautes

températures, est parvenu à reproduire les carbonates naturels cristallisés de fer et de manganèse.

Les carbonates alcalins s'obtiennent par l'union directe de la base avec l'acide.

SULFATES.

744. **Propriétés physiques.** — Ces sels sont inodores; ils sont solubles dans l'eau, à l'exception du sulfate de baryte et du sulfate de plomb. Les sulfates de strontiane, de chaux, de mercure et d'argent le sont faiblement.

Action de la chaleur. — Cet agent décompose tous les sulfates, sauf ceux de potasse, de soude, de baryte, de strontiane, de chaux et de plomb. De l'acide sulfurique se dégage si la décomposition s'opère à une basse température; dans le cas contraire, c'est un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène. Ordinairement, c'est la base qui constitue le résidu, mais il peut arriver soit qu'elle se détruise par la chaleur (sixième section), soit qu'elle se suroxyde (préparation de l'acide de Nordhausen).

745. **Action des métalloïdes.** — Elle a été peu étudiée. L'*hydrogène* réduit à l'état de sulfures les sulfates alcalins, alcalino-terreux et la plupart des sulfates métalliques proprement dits. Avec quelques sulfates, dont la base retient fortement l'oxygène, comme le sulfate d'alumine, il se produit de l'oxyde.

Le *charbon* fournit des réactions qu'on a utilisées. Tous les sulfates sont détruits si la température est suffisante.

Avec les sulfates alcalins et alcalino-terreux on obtient le monosulfure,

$$KO, SO^3 + 4C = KS + 4CO,$$

et l'on emploie ce procédé pour préparer les monosulfures alcalins. Quand la réduction a lieu complétement à l'abri de l'air, ce sulfure est pyrophorique.

Gay-Lussac a le premier fait cette expérience avec le sulfate de potasse, et le produit est encore connu sous le nom de *pyrophore de Gay-Lussac*.

Pour le préparer on mêle intimement 27 p. de sulfate neutre de potasse avec 15 p. de noir de fumée calciné, et l'on chauffe ce mélange au rouge vif, dans une cornue en grès à laquelle on adapte un tube recourbé dont l'extrémité libre plonge dans un verre contenant du mercure. Quand les gaz cessent de se dégager on remplace le bouchon portant le tube recourbé par un bouchon plein, et l'on retire la cornue du feu. Lorsque la cornue est froide on la débouche et on la secoue ; il s'en échappe une poudre noire qui prend feu dans l'air, et qui brûle avec un éclat des plus vifs.

Avec les sulfates terreux on obtient de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfureux et même du soufre ; mais comme ces métaux sont très-peu sulfurables, l'oxyde reste indécomposé.

Avec les sulfates métalliques proprement dits les produits dépendent de la température, de l'action que le charbon exerce sur l'oxyde (687) et de la quantité de charbon ; si la température est suffisante et que le charbon soit en excès, on obtient en général du sulfure ; mais si la température n'est pas assez élevée et que le charbon soit en excès, l'acide sulfurique est seul attaqué, et il fournit soit de l'oxyde de carbone et du soufre, soit même de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux, et alors le résidu se compose de l'oxyde métallique ou du métal.

Enfin, si le charbon n'est pas en excès, le métal ne se sulfure qu'en partie, et ce sulfure formé, réagissant sur le reste du sulfate, fournit du métal,

$$PbS + PbO, SO^3 = 2\,SO^2 + 2\,Pb.$$

Action des acides, des bases et des sels. — Les lois de Berthollet s'appliquent régulièrement. Le seul point important à retenir est la décomposition des sulfates par les acides plus fixes que l'acide sulfurique, tels que la silice, l'acide borique, et l'acide phosphorique.

746. **Composition.** — Les sulfates alcalins qui sont neutres au tournesol renferment trois fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base : donc les sulfates neutres ont pour formule

générale MO, SO^3 (83). Les métaux alcalins forment des bisulfates, dont la formule est

$$MOHO, 2SO^3.$$

747. **Caractères génériques.** — Les sulfates solubles précipitent en blanc par les sels de baryte dissous; le sulfate de baryte qui se dépose est insoluble dans les acides. Les sulfates insolubles qui ont bouilli longtemps, ou mieux qui ont été fondus avec un excès de carbonate de soude, se transforment en sulfate de soude soluble dans l'eau; ce qui ramène ce cas précédent.

Tous les sulfates chauffés avec du carbonate de soude et du charbon donnent du sulfure de sodium, reconnaissable à l'odeur d'acide sulfhydrique qu'il dégage quand on le mouille avec de l'eau acide.

État naturel. — On trouve dans la nature vingt-deux sulfates; les principaux sont les sulfates de baryte, de chaux, de magnésie, d'alumine et le sulfate double d'alumine et de potasse.

748. **Préparation.** — On les prépare :

1° par l'action de l'acide sulfurique sur le métal : tantôt c'est l'eau qui fournit l'oxygène au métal (zinc, fer. Préparation de l'hydrogène), tantôt c'est l'acide sulfur que qui donne l'oxygène (cuivre, mercure. Préparation de l'acide sulfureux);

2° par le grillage des sulfures; nous verrons que l'on fabrique les sulfates de fer et de cuivre par le grillage de leurs sulfures naturels;

3° par la réaction de l'acide sulfurique sur l'oxyde, le carbonate ou le chlorure : c'est avec le chlorure de sodium qu'on prépare un des sulfates les plus importants, le sulfate de soude;

4° Les cinq ou six sulfates insolubles ou peu solubles (744) peuvent s'obtenir par voie de double décomposition.

AZOTATES.

749. **Propriétés physiques.** — Tous les azotates sont inodores; à l'exception de quelques azotates basiques, ils sont solubles dans l'eau.

Action de la chaleur. — Cet agent décompose tous les azotates.

1° *Azotates alcalins.* Ils commencent par fondre, puis vers le rouge ils se changent en azotites,

$$KO, AzO^5 = KO, AzO^3 + O^2.$$

Le dégagement d'oxygène cesse quand cette transformation est opérée si l'on n'élève pas davantage la température ; mais l'azotite se détruit à son tour lorsqu'on chauffe plus fortement, et l'on a l'oxyde pour résidu. Ce procédé ne peut pas servir à préparer les oxydes, parce que tous les creusets sont altérés par ces corps à la température où l'on est obligé d'opérer.

2° *Azotates des autres oxydes.* La décomposition a lieu vers le rouge et quelquefois au-dessous. Il se dégage de l'acide hypoazotique et de l'oxygène, et l'oxyde reste comme résidu, à moins que ce composé ne soit lui-même réductible, auquel cas on obtient le métal, ou à moins qu'il ne soit susceptible de fournir à ces températures un oxyde suroxygéné plus stable à la température de la réaction. Ce dernier phénomène se présente dans la calcination de l'azotate de manganèse, car il reste du bioxyde de manganèse.

La préparation de l'acide hypoazotique (226) est une application des principes que nous venons de développer.

Action des métalloïdes. — Les azotates, étant des corps très-oxydés, sont fortement attaqués par ceux de ces corps qui sont combustibles, comme le soufre, le carbone, etc., et ils sont sans action sur l'azote, l'oxygène, le chlore, et en général sur les métalloïdes très-comburants. Le *soufre* fournit en général du sulfate,

$$PbO, AzO^5 + S = PbO, SO^3 + AzO^2;$$

mais s'il était en très-grand excès on pourrait obtenir du sulfure,

$$PbO, AzO^5 + 4S = PbS + 3SO^2 + Az.$$

750. **Action du charbon.** — Les azotates fusent quand on les jette sur du charbon rouge, parce que ce corps, en pré-

sence d'une substance très-oxydée, et cédant facilement son oxygène, s'y combine avec énergie en développant une grande quantité de gaz : de là le bruit et l'incandescence qui se produisent.

On utilise cette propriété dans la préparation d'un charbon très-combustible qu'on emploie dans l'économie domestique pour allumer rapidement le feu, et qu'on vend à Paris sous le nom de *braise chimique*. C'est de la braise imprégnée d'azotate de plomb par l'immersion dans une solution de ce sel, puis desséchée à basse température.

Les produits sont nécessairement variables suivant la nature de l'oxyde et la proportion de charbon. Si l'oxyde est alcalin on obtient toujours le carbonate, parce qu'il est indécomposable; mais il se produit de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone suivant la dose de charbon,

$$KO, AzO^5 + 4C = KO, CO^2 + Az + 3CO,$$
$$2(KO, AzO^5) + 5C = 2(KO, CO^2) + Az + 3CO^2.$$

Avec les autres azotates on n'obtient pas les carbonates, parce que ces sels sont destructibles par le feu. Le résidu sera le métal si l'oxyde est réductible, et c'est le cas le plus ordinaire :

$$PbO, AzO^5 + 3C = Pb + 3CO^2 + Az;$$

dans le cas contraire, ce sera l'oxyde, comme avec les azotates alcalino-terreux et terreux, tels que la chaux et la magnésie.

Action combinée du soufre et du charbon. — Le soufre et le charbon tendent à se changer en sulfates et en carbonates; mais si le charbon est en excès, on obtient du sulfure et de l'acide carbonique, parce que le charbon réduit les sulfates à l'état de sulfure. Cette réaction est celle sur laquelle repose la combustion de la poudre, qui est un mélange de nitre, de charbon et de soufre,

$$KO, AzO^5 + 3C + S = KS + 3CO^2 + Az.$$

Action des acides, des bases et des sels. — Les lois de Berthollet s'appliquent en général. Il faut excepter cependant

l'action de l'acide chlorhydrique, qui, employé en excès, réagit sur les azotates pour donner de l'eau régale (400).

De toutes les réactions qui résultent de l'application des lois de Berthollet aux azotates, la plus importante est celle qui sert à préparer l'acide azotique, c'est-à-dire l'action de l'acide sulfurique sur les azotates de potasse et de soude (209).

Action des métaux. — On se sert souvent des azotates, et notamment des azotates alcalins, pour oxyder les métaux, surtout quand l'oxyde qui se forme est acide ; c'est ainsi que l'on chauffe l'antimoine avec le nitre pour préparer l'antimoniate de potasse.

751. **Composition.** — Les azotates neutres ont pour formule générale MO, AzO^5 (83). On ne connaît pas d'azotates acides ; il existe quelques azotates bi et tribasiques, qui sont sans importance.

Caractères génériques. — Les azotates fusent sur les charbons ; on les reconnaît facilement en les soumettant aux réactifs qui servent à caractériser l'acide azotique (214), après avoir eu soin d'ajouter de l'acide sulfurique au nitrate si l'on veut répéter le premier et le troisième essai.

État naturel. — On rencontre dans la nature les azotates de soude, de potasse, de chaux et de magnésie. Le premier forme au Chili des bancs énormes. Les efflorescences qui se produisent dans nos pays à la partie inférieure des lieux humides et habités, et qu'on connaît sous le nom de salpêtre, sont formées par ces quatre composés et surtout par les deux derniers.

Préparation. — On les obtient par l'action de l'acide azotique sur le métal (azotate d'argent, de cuivre) ou sur l'oxyde ou le carbonate (azotate de chaux, de baryte).

Remarque. — Les caractères génériques des autres sels ont été donnés dans l'étude des métalloïdes après chaque acide.

ÉTUDE PARTICULIÈRE DES MÉTAUX ET DE LEURS COMPOSÉS.

Afin d'éviter des répétitions, et dans le but de fatiguer moins la mémoire, nous étudierons autant que possible d'une manière simultanée les métaux qui se ressemblent.

Nous nous appesantirons seulement sur les propriétés, sur la préparation et sur l'essai des corps usuels spécifiés dans les programmes.

MÉTAUX ALCALINS.

Potassium.	Sodium.
K = 39,14 = 489,25	Na = 23 = 287,50

752. **Historique.** — A la fin du siècle dernier, Lavoisier pressentit que la potasse et la soude, réputées corps simples parce qu'elles avaient résisté à toute tentative de décomposition, étaient en réalité des substances composées. Mais ce fut seulement en 1807 que Davy fournit la preuve expérimentale de ce fait par la découverte du potassium et du sodium.

Cet illustre savant mit un fragment de potasse ou de soude, légèrement humecté, sur une lame de platine fixée au pôle positif d'une pile énergique, et il toucha la partie supérieure de ces corps avec un fil de platine communiquant à l'autre pôle. Ce fil se recouvrit de petits globules métalliques, dont la conservation était difficile parce qu'ils s'enflammaient au contact de l'air et régénéraient l'alcali.

Berzelius facilita l'opération en creusant le morceau d'alcali et en remplissant cette cavité avec du mercure dans lequel on plongeait le fil négatif.

Par cet artifice, le métal alcalin se dissout dans le mercure au fur et à mesure de sa production, et ne brûle pas. L'amalgame augmente considérablement de volume; quand le potassium ne semble plus s'y dissoudre, on le distille dans une petite cornue pleine d'azote; le mercure se volatilise, et un globule du métal reste dans le vase distillatoire. Ce procédé très-intéressant ne peut fournir que des quantités insignifiantes de ces métaux.

Peu de temps après cette découverte, Gay-Lussac et Thenard firent connaître un autre moyen de préparer ces corps. Il n'était pas, à beaucoup près, économique, car on vendait à l'époque ces métaux 6 fr. 25 le gramme, soit 6,250 fr. le kilogramme, tandis que le sodium vaut aujourd'hui 10 fr. le kilogramme; mais il fraya la voie et il permit de se procurer des quantités de ces corps suffisantes pour leur étude et celle de leurs composés. Comme il n'a plus aujourd'hui qu'un intérêt historique, nous le décrirons rapidement.

Il a pour base l'action de la potasse au rouge sur le fer,

$$2(KOHO) + 3Fe = Fe^3O^4 + 2K + 2H.$$

Gay-Lussac et Thenard, puis M. Barruel, qui préparèrent ainsi beaucoup de potassium, faisaient l'opération dans des canons de fusils réformés qu'on recourbait en deux points.

La partie médiane, préalablement remplie de copeaux de fer et recouverte d'un lut argileux, était placée horizontalement dans un fourneau d'un bon tirage. Dans la partie supérieure du canon était la potasse en fragments; on la faisait couler lentement sur le fer en la chauffant au moyen d'une grille placée au-dessous. La partie inférieure du tube pénétrait dans un petit récipient en cuivre, rempli d'huile de naphte, où se condensait le métal.

753. **Propriétés physiques.** — Le potassium et le sodium fraîchement coupés sont brillants et blancs comme l'argent; mais ils se ternissent aussitôt que l'air intervient. Ils sont mous comme de la cire à la température ordinaire, ils deviennent durs au-dessous de 0°. La densité du premier est 0,86, celle du second est 0,97. Le potassium fond

à 62°,5 et le sodium à 96°. Tous deux se volatilisent vers le rouge.

754. **Propriétés chimiques.** — Le potassium est le seul métal qui s'oxyde dans l'air sec, à la température ordinaire ; l'un et l'autre brûlent à une température élevée en donnant les peroxydes KO^3 — NaO^3. Ils se changent immédiatement en potasse KO, HO, ou en soude, NaO, HO, quand on les abandonne à l'air humide, parce qu'ils décomposent l'eau à froid. Si dans ces circonstances le résultat final est identique,

$$K + 2HO = KO,HO + H \text{ et } Na + 2HO = NaO,HO + H,$$

les phénomènes intermédiaires sont différents.

Quand on jette un fragment de potassium sur l'eau, ce métal fond et donne un globule qui, chassé par l'hydrogène dégagé dans les points en contact avec l'eau, sillonne en tournoyant les diverses parties de la surface liquide. L'hydrogène prend feu et la flamme est colorée en violet par une petite quantité de vapeur de potassium qui brûle. Au moment où l'oxydation se termine, la température est tellement élevée que la potasse se montre pendant quelques instants à la surface liquide, sous forme d'un globule incandescent qui ne la touche pas; mais bientôt le contact s'établit par suite du refroidissement, et le globule éclate en lançant de la potasse dans toutes les directions.

Cette projection rend l'expérience dangereuse, et l'on doit toujours la faire soit dans un vase profond ne contenant qu'une petite couche d'eau, soit dans une capsule qu'on recouvre d'une plaque de verre.

Avec le sodium la réaction est moins énergique : le globule fondu court à la surface de l'eau, mais la température n'est pas assez élevée en chaque point pour que l'hydrogène s'enflamme. Si l'on jette un fragment de sodium dans de l'eau épaissie par de la gomme ou dans quelques gouttes d'eau pure, l'hydrogène prend feu, et brûle avec la flamme jaune caractéristique du sodium.

L'eau dans laquelle se sont produites ces combustions

bleuit le tournesol, par suite de la formation de la potasse et de la soude.

L'affinité de ces métaux pour l'oxygène est tellement grande qu'on ne parvient à les conserver qu'en les tenant plongés dans des huiles hydrocarbonées, telles que l'huile de naphte, l'huile de schiste, etc.

Le potassium et le sodium se combinent directement à la plupart des métalloïdes et à un grand nombre de métaux. Les composés résultants ont une composition et des propriétés analogues; mais la réaction est toujours moins énergique avec le sodium qu'avec le potassium. Pour n'en citer qu'un exemple, nous rappellerons que le potassium déflagre quand il tombe dans le brome en produisant un vif dégagement de lumière, tandis que le sodium s'y combine sans explosion.

Ces deux métaux s'unissent directement l'un à l'autre; l'alliage de 1 p. de potassium et de 3 p. de sodium est liquide.

755. **État naturel.** — Le potassium est très-abondant autour de nous : il entre dans les feldspaths et dans les micas, qui sont avec le quartz les éléments constitutifs des granites. Jusqu'à ce jour on n'est pas parvenu à retirer économiquement la potasse de ces silicates que la nature nous offre en quantités immenses. Ce que l'homme ne sait pas produire se réalise sans cesse sous ses yeux; ces roches se désagrègent sous l'influence des agents atmosphériques, et les silicates alcalins pénètrent dans les végétaux et dans les animaux à la faveur de l'eau qui les a dissous.

On trouve encore de la potasse à l'état de chlorure dans l'eau de la mer, et à l'état d'azotate dans des efflorescences qui se forment à la surface du sol, dans les pays chauds principalement.

Pour se procurer la potasse, on utilise indirectement les roches granitiques, car on la retire de la cendre des végétaux terrestres. Son prix s'élève de jour en jour, par suite du défrichement des forêts, mais heureusement; la soude peut la remplacer dans la majeure partie des circonstances.

Le sodium se trouve à l'état de silicate, de carbonate,

de borate et d'azotate. Mais le composé le plus abondant est le chlorure de sodium : l'eau des mers en renferme deux et demi pour cent, et l'intérieur du sol en recèle des bancs énormes. Ce sel a sur les silicates l'immense avantage de donner facilement la soude et ses composés.

756. **Préparation du potassium et du sodium.** — On utilise exclusivement aujourd'hui l'action du charbon sur les carbonates alcalins.

$$KO,CO^2 + 2C = K + 3CO \text{ ou } NaO,CO^2 + 2C = Na + 3CO$$

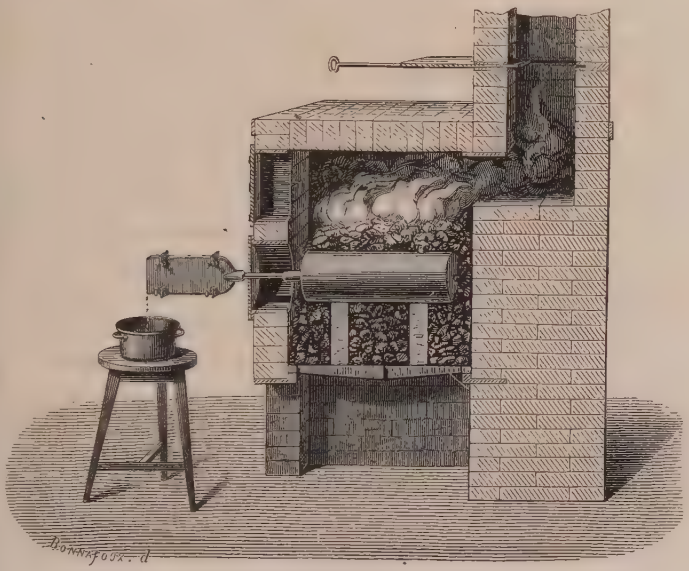
Ce procédé, recommandé d'abord par Curaudeau, n'a été mis en pratique avec succès que par M. Brunner. Ce chimiste n'obtenait que des proportions relativement faibles de ces métaux, parce qu'ils ont la propriété d'agir au rouge sombre sur l'oxyde de carbone pour former des composés solides, et que cette réaction avait précisément lieu dans l'appareil de M. Brunner, en raison de la disposition du récipient. Plus tard MM. Donny et Mareska ont imaginé un récipient très-simple, que M. H. Sainte-Claire-Deville a adopté dans la fabrication du sodium; mais c'est ce dernier chimiste qui, à la suite d'une étude longue et minutieuse des conditions dans lesquelles la production de ces métaux réussit le mieux, est parvenu à créer un véritable procédé métallurgique pour le sodium, qui s'appliquerait également au potassium.

Le mélange du carbonate alcalin et du charbon doit être intime; M. Brunner atteignait ce résultat à grands frais en calcinant le bitartrate alcalin ; M. Deville le réalise économiquement en mêlant aussi bien que possible

20 p. de carbonate de soude sec,
9 p. de houille,
3 p. de craie.

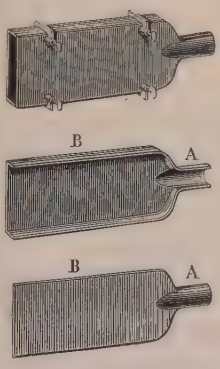
La houille agit par son charbon; de plus elle dégage, ainsi que la craie, des gaz qui, se joignant à l'oxyde de carbone de la réaction, activent l'entraînement de la vapeur métallique.

La chaux résultant de la calcination de la craie a pour second effet utile d'empêcher la fusion du mélange (*fig.* 265).



(Fig. 265.)

On faisait l'opération dans des bouteilles en fer forgé qui servent au transport du mercure ; on les remplace aujourd'hui par des tuyaux cylindriques en tôle, recouverts d'un lut argileux, fermés aux deux bouts par des rondelles en fer. L'une d'elles porte un tube en fer très-court, sortant à peine du fourneau et s'emboîtant dans une tubulure cylindrique A qui termine le récipient (*fig.* 266).



(Fig. 266.)

Celui-ci est formé de deux plaques de tôle A B, A B qu'on tient réunies par le moyen de vis de pression ; ces plaques laissent entre elles un espace de 4 à 5 millimètres, parce que l'une d'elles

porte deux rebords dans le sens de sa longueur. L'extrémité opposée au tube en fer est ouverte dans toute sa hauteur.

La température de la réaction est très-élevée. D'abord, la houille dégage des gaz abondants brûlant avec une teinte jaune faible; l'éclat augmente peu à peu, et lorsqu'au bout d'une demi-heure environ ces gaz produisent une flamme jaune très-forte, on adapte le récipient de façon que les plaques soient verticales et un peu penchées en avant. Par ce moyen, l'oxyde de carbone brûle à la partie supérieure, et le sodium coule dans le bas du récipient, de sorte que ce métal n'est en contact avec l'oxyde de carbone que sur une très-petite surface. Le sodium coule ensuite à l'extrémité du récipient et tombe dans une bassine contenant de l'huile de schiste.

1 kilogramme du mélange fournit 285 grammes de métal brut. On le purifie en le chauffant dans de l'huile de schiste; il fond, on le coule dans des lingotières en fer, et on le conserve dans des flacons en verre ou dans des vases en tôle bien clos et bien secs, après l'avoir imbibé d'huile de schiste.

Usages. — Ces métaux sont employés, en vertu de leur affinité puissante pour l'oxygène et le chlore, etc., à réduire les composés oxygénés, chlorés, etc., et ils servent notamment à préparer le bore, le silicium, le magnésium et l'aluminium.

On a fabriqué l'an dernier 3,000 kilogrammes de sodium presque exclusivement employés à la fabrication de l'aluminium.

OXYDES DU POTASSIUM ET DU SODIUM.

On connaît les protoxydes KO — NaO, les tritoxydes KO^3 — NaO^3, qui sont sans aucun intérêt, et les hydrates des protoxydes, la potasse KO,HO et la soude NaO,HO, qui ont au contraire une importance considérable.

Potasse.	Soude.
$KO,HO = 56{,}14 = 701{,}80.$	$NaO,HO = 40 = 500.$

757. **Propriétés.** — Ces alcalis sont solides, blancs, fusibles au-dessous du rouge et indécomposables par le feu. Ils

se présentent en plaques opaques, non cristallines. Quand on les plonge dans l'eau, la liqueur s'échauffe considérablement, et si l'on ne fait usage que d'une petite quantité de ce liquide, il se dépose par refroidissement un hydrate cristallisé qui a pour formule $KO, 5HO$. Ce deuxième hydrate est extrêmement soluble dans l'eau; il s'y dissout en produisant un abaissement de température.

Ces deux bases tombent en deliquium à l'air; mais à la longue on obtient avec la potasse une masse liquide sirupeuse, tandis que la soude donne un résidu pulvérulent. Cela tient à l'influence de l'acide carbonique, le carbonate de potasse étant déliquescent et le carbonate de soude étant efflorescent.

La potasse et la soude sont très-alcalines et très-caustiques. Elles attaquent énergiquement les matières organiques. Les substances minérales les plus résistantes ne sont pas à l'abri de leur action ; ainsi, les verres sont attaqués à la longue par ces corps, car la solution alcaline contient de la silice.

Au rouge ces bases se changent en oxydes KO^3, NaO^3 sous l'influence d'un courant d'oxygène. Le soufre les transforme en sulfures (684), le chlore en chlorure et en hypochlorite ou en chlorate (686). L'azote et l'hydrogène sont sans action sur elles, le charbon les réduit à l'état métallique. Aucun acide ne résiste à leur alcalinité.

Ces bases doivent, si elles sont pures, se dissoudre complétement dans l'eau, et la dissolution acidulée par l'acide azotique ne doit précipiter ni par le chlorure de baryum ni par l'azotate d'argent.

758. **Préparation.** — Nous en avons décrit le principe (740) :

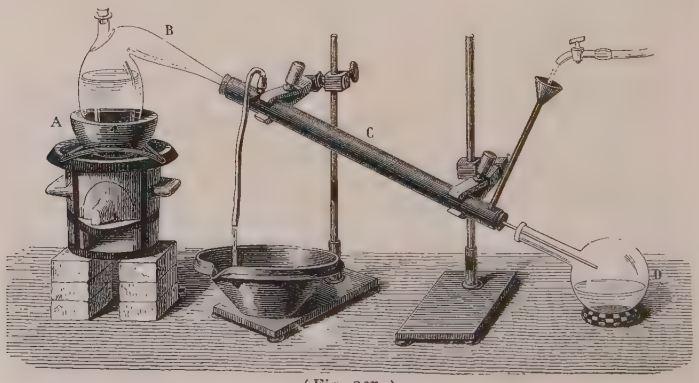
$$KO, CO^2 + CaO, HO = KO, HO + CaO, CO^2.$$
$$NaO, CO^2 + CaO, HO = NaO, HO + CaO, CO^2.$$

1° *Potasse et soude à la chaux.* On fait bouillir dans une bassine de fonte deux parties de carbonate alcalin avec sept ou huit parties d'eau, puis l'on y fait tomber peu à peu, sans arrêter l'ébullition, une partie de chaux réduite en bouillie claire par une quantité d'eau suffisante. On chauffe jusqu'à ce qu'un peu du liquide puisé à la surface de la bassine, et de-

venu clair par le repos, ne se trouble plus par l'action de l'eau de chaux, ou ne dégage plus d'acide carbonique lorsqu'on y verse de l'acide chlorhydrique. Il est important de remplacer au fur et à mesure l'eau qui s'évapore parce que les alcalis concentrés attaquent le carbonate de chaux et donnent la réaction inverse de celle que nous tenons à produire.

On laisse déposer le carbonate de chaux, on décante le liquide clair dans une bassine en cuivre ou mieux en argent et on le soumet à une évaporation très-rapide pour éviter autant que possible la carbonatation de l'alcali. Lorsque la liqueur cesse de dégager des vapeurs malgré l'action du feu et qu'elle reste en fusion tranquille, on la coule dans un vase en cuivre ou en argent. On casse la masse obtenue, et on se hâte de l'enfermer dans des flacons secs.

2° *Potasse à l'alcool.* On prend la potasse *à la chaux*, on la pulvérise et on l'introduit dans des flacons avec de l'alcool à quatre-vingt-huit centièmes. On agite de temps en temps, et on laisse reposer. Au bout d'un jour ou deux, quand la liqueur est bien éclaircie, on la décante ou mieux on la siphonne. Les silicates, les chlorures et les sulfates sont précipités au fond du vase; le carbonate de potasse a enlevé l'eau à l'alcool, et forme au-dessous de la liqueur alcoolique une couche peu épaisse, qu'il faut avoir soin de ne pas enlever avec le siphon (*fig.* 267).



(Fig. 267.)

On distille au bain de sable dans une cornue en verre la solution alcoolique jusqu'à ce qu'elle soit réduite au quart de son volume environ, et l'alcool distillé peut servir à d'autres opérations. On ne peut pas pousser la distillation au delà de ce terme, parce que le verre serait attaqué. On termine l'évaporation aussi rapidement que possible, dans une bassine d'argent, et l'on donne un bon coup de feu pour produire la fusion ignée, après quoi l'on coule la masse avec soin de façon à empêcher de tomber une pellicule noire qui provient de la carbonisation des dernières portions de l'alcool ou des matières organiques.

Souvent on n'a besoin dans les laboratoires que d'une solution de potasse; le mieux est alors de mettre de la chaux dans une solution de carbonate de potasse, d'agiter pendant quelque temps, de décanter le liquide éclairci et de le conserver à l'abri de l'air.

Emplois. — La potasse et la soude sont les deux types des bases énergiques, et leurs sels ont de grands emplois. Elles servent à précipiter les oxydes métalliques insolubles, à saturer les acides. La soude est la base des savons durs, la potasse est la base des savons mous; les savonniers se servent directement des liqueurs alcalines qui résultent de l'action de la chaux sur les carbonates alcalins, et la solution concentrée de soude ou *lessive* de soude est nommée *lessive des savonniers*.

En médecine on utilise la potasse, sous le nom de *pierre à cautère*, pour ronger les chairs. Elle a l'inconvénient de couler sur la peau et de faire des escarres trop étendues; on l'évite en la mélangeant à de la chaux.

POTASSES ET SOUDES.

On donne dans le commerce les noms de potasse et de soude aux carbonates de ces bases.

CARBONATE DE POTASSE.

$$KO,CO^2 = 69,14 = 864,30.$$

759. La matière naturelle qui est la source de ce sel est le feldspath, silicate double d'alumine et de potasse, qui, mé-

langé au quarz et au mica, constitue le granite. Cette roche, sous les influences atmosphériques, se désagrège; le silicate d'alumine reste, ou bien, entraîné par les eaux, il va sur le sol former l'argile, tandis que le silicate alcalin, dissous dans les eaux, s'infiltre dans les végétaux et se combine aux divers acides que la nature y développe.

Quand on brûle les végétaux, ces sels de potasse sont transformés en carbonate. Celui-ci se retrouve dans leurs cendres, et il leur communique des propriétés alcalines très-marquées, qu'on peut mettre en évidence en plaçant un papier rouge de tournesol dans de l'eau qui a bouilli avec des cendres, et dont on tire parti journellement quand on se sert de la cendre pour faire la *lessive*.

Malheureusement, les végétaux ne fournissent guère de cendres et les cendres ne contiennent guère de potasse; aussi faut-il, pour préparer ce corps sur une échelle un peu grande, incinérer des forêts entières. C'est dire qu'on ne peut plus en fabriquer en France; aujourd'hui la potasse vient de Russie ou d'Amérique, et son prix va sans cesse en augmentant. On entasse le bois dans de grandes fosses, et on le brûle tout entier. On lessive la cendre pour séparer la silice, les matières terreuses, les oxydes de fer, etc.; on évapore la liqueur, et l'on calcine enfin le résidu pour détruire les matières organiques qu'il contient encore. Ce produit est le *salin*, ou la potasse *brute*.

Le plus souvent on se contente, pour obtenir le carbonate de potasse, de traiter cette matière par une très-petite quantité d'eau. Le carbonate, qui est déliquescent, se dissout et la plupart des sels étrangers restent insolubles; on termine la purification en concentrant ce liquide et en ne recueillant que les derniers produits.

Quand on a besoin de carbonate pur, on calcine dans un creuset en fer de la crème de tartre (bitartrate de potasse $KOHO, C^8H^4O^{10}$); il reste un mélange de charbon et de carbonate de potasse, connu sous le nom de *flux noir*, qu'on lessive à l'eau pour dissoudre ce sel.

Il vaut mieux agir ainsi que de calciner un mélange d'1 p.

de crème de tartre et de 2 p. d'azotate de potasse, parce que la matière blanche qu'on obtient (*flux blanc*) contient, outre le carbonate de potasse, de l'azotite de potasse ou de cyanure de potassium.

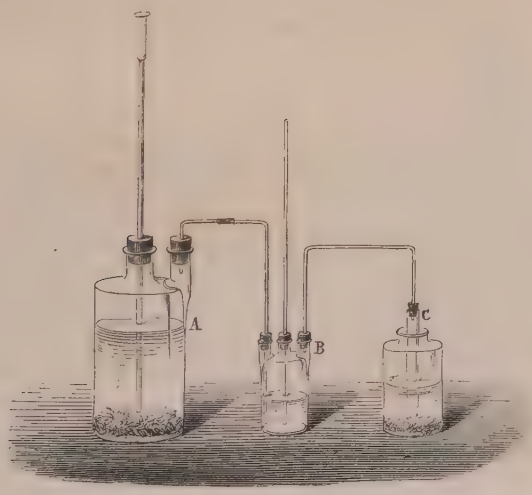
Le carbonate de potasse a une saveur caustique; il est très-soluble dans l'eau, déliquescent, insoluble dans l'alcool. Il fond au rouge, et ne se décompose pas sous l'influence du feu. Il est fortement alcalin.

Emplois. — Il est employé pour préparer le potassium et la potasse, pour fabriquer les cyanures, le cristal, les lessives.

BICARBONATE DE POTASSE.

$$KOHO, 2CO^2 = 100, 14 \text{ ou } 1251, 80.$$

Ce sel se présente en cristaux inaltérables à l'air, beaucoup moins solubles que ne l'est le sel précédent. Sa solution ne peut pas être évaporée, parce que, dans ces circonstances il se change en sesquicarbonate $2KOHO, 3CO^2$. Chauffé à une température un peu plus haute, il se réduit en carbonate neutre.



(Fig. 268.)

On le prépare en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une solution de carbonate neutre saturée à froid (*fig.* 268).

CARBONATE NEUTRE DE SOUDE.

$$NaO, CO^2 + 10HO = 143 = 1787,5.$$

760. Avant la révolution, on obtenait ce sel par la calcination de certaines espèces végétales, croissant au bord de la mer. Elles contiennent de l'oxalate de soude, qu'on transforme en carbonate par l'incinération. Le meilleur de ces végétaux est la *barille*, espèce de *salsola* cultivée avec soin sur les côtes d'Espagne, qui fournit 25 à 30 p. 100 de carbonate sec.

Le salicornia annua, qu'on cultive aux environs de Narbonne, n'en donne que 14 à 15 p. 100, et le rendement des varechs est encore beaucoup moins considérable.

Quand les relations furent interrompues entre la France et l'Espagne, le comité de salut public fit appel aux savants pour les engager à faire connaître les moyens de fabrication de la soude. Plusieurs procédés furent proposés : un seul, celui de Leblanc, médecin français, a survécu, et il est employé aujourd'hui tel à peu près que l'a créé son auteur.

L'exportation de cette substance rapportait au moins 20 millions par an à l'Espagne, qui a perdu sans retour cette branche de commerce par la découverte de Leblanc.

La matière première qui sert à la fabrication de la *soude artificielle* est le sel ordinaire Na Cl, qu'on transforme d'abord en sulfate de soude; puis ce dernier est changé en carbonate de soude par l'action d'un mélange de charbon et de carbonate de chaux.

Les doses employées sont à peu de chose près celles de Leblanc :

1000 p. de sulfate de soude,
1040 p. de carbonate de chaux,
530 p. de charbon.

Le sulfate de soude, au contact du charbon, donne du sulfure de sodium,

$$Na\,O, S\,O^3 + 4\,C = 4\,CO + Na\,S.$$

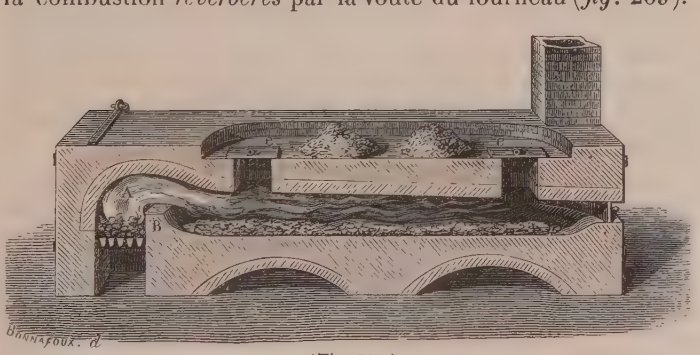
Ce sulfure produit, en réagissant sur le carbonate de chaux, du sulfure de calcium et du carbonate de soude,

$$Na\,S + Ca\,O, C\,O^2 = Na\,O, C\,O^2 + Ca\,S.$$

Si la réaction s'arrêtait à ce terme, on ne pourrait pas séparer le carbonate de soude au moyen de l'eau, car l'insolubilité du carbonate de chaux déterminerait la régénération des deux sels primitifs. Mais Leblanc a constaté que le sulfure de calcium se combine à la chaux pour donner un oxysulfure de calcium tout à fait insoluble, $2\,Ca\,S, Ca\,O$, de sorte que ce composé se forme si l'on emploie un grand excès de carbonate de chaux :

$$2\,Na\,S + 3\,(Ca\,O, C\,O^2) = 2\,(Na\,O, C\,O^2) + 2\,Ca\,S, Ca\,O + C\,O^2.$$

Cette fabrication s'opère dans des fours à réverbère, c'est-à-dire dans des appareils construits de façon que la matière à chauffer ne soit en contact qu'avec la flamme et les produits de la combustion *réverbérés* par la voûte du fourneau (*fig.* 269).



(Fig. 269.)

Dans le foyer A on place un combustible à longue flamme ; le mélange séché en tas sur le four est jeté par les ouvertures C C′ sur une aire en briques réfractaires nommée la *sole*, qui est

séparée du foyer par une petite muraille B nommée le *pont* ou l'*autel*. On brasse le mélange avec des ringards, tant qu'on voit brûler à la surface des flammèches bleues d'oxyde de carbone; on fait tomber la masse épaissie dans un chariot en fer, où on la laisse se solidifier, et on recommence aussitôt une autre opération.

Cette soude brute est employée directement pour la fabrication des savons et pour le blanchissage. On en retire le carbonate de soude par un lessivage méthodique (768), puis on évapore ces liqueurs jusqu'à 31° et 32° Baumé, et on les laisse cristalliser.

Ces cristaux, dont la formule est $NaO, CO^2 + 10HO$, se nomment les *cristaux de soude;* ils contiennent 63 p. 100 d'eau. Le plus souvent on évapore la liqueur à sec, et l'on dessèche le résidu dans des fours; cette matière, nommée le *sel de soude*, est moins pure que les cristaux, car elle renferme le sel marin, le sulfate de soude et tous les produits étrangers qui étaient dans la dissolution.

L'oxysulfure de calcium reste insoluble; on l'enlève. Malheureusement on n'a pu lui trouver d'application jusqu'à ce jour, de sorte que les usines à soude en possèdent des monceaux énormes, qui les encombrent. Si l'on réfléchit que l'acide sulfurique sert en grande partie à faire le sulfate de soude, et que tout le soufre de ce sulfate est enfoui dans ces décombres, on voit qu'il y aurait un très-grand intérêt à découvrir un procédé qui permît d'en retirer économiquement le soufre.

Les cristaux de soude, $NaO, CO^2 + 10HO$, sont de gros prismes rhomboïdaux, efflorescents qui peuvent perdre dans l'air jusqu'à neuf de leurs équivalents d'eau. Ce sel est très-alcalin; il présente un maximum de solubilité à 36°; il peut cristalliser avec des quantités d'eau différentes suivant la température.

Emplois. — Ce corps tend de jour en jour à remplacer le carbonate de potasse. Non-seulement il est plus commode dans l'emploi, parce qu'il n'est pas déliquescent, mais encore il est meilleur marché et il en faut moins pour saturer un

même poids d'acide. Il est employé principalement pour fabriquer la soude nécessaire aux savons et le verre ordinaire. On en produit annuellement en France 100 millions de kilogrammes et en Angleterre 150 millions de kilogrammes.

BICARBONATE DE SOUDE.

$$NaOHO, 2CO^2 = 84 = 1050.$$

761. Ce sel cristallise en prismes rectangulaires; sa réaction est alcaline. Il se détruit à une température supérieure à 70° et se change en carbonate neutre. On le prépare, soit avec l'acide carbonique artificiel, soit, comme à Vichy, avec l'acide carbonique qui se dégage des eaux naturelles. On fait rendre ce gaz dans des chambres contenant du carbonate neutre de soude pulvérisé placé sur des claies. Une grande partie de l'eau de cristallisation s'écoule; il en résulte une perte en carbonate, mais le sel est plus pur parce que le chlorure et le sulfate, qu'il contient toujours, sont dissous par cette eau. Le bicarbonate obtenu est en poudre opaque.

Emplois. — Ce sel, principe des eaux alcalines gazeuses de Vichy, etc., sert à préparer l'eau de seltz sur les tables, l'acide carbonique solide, les pastilles de Vichy et divers autres médicaments.

SESQUICARBONATE DE SOUDE.

$$2NaOHO, 3CO^2.$$

Cette substance peu importante constitue des efflorescences salines qui se forment dans l'Inde, en Amérique, quand certains petits lacs se dessèchent pendant la saison chaude. On le nomme *natron* ou *trona;* il est probablement le résultat de l'action du carbonate de chaux sur le sel marin.

762. **Essais alcalimétriques.** — Il résulte de ce qu'on vient de voir que les potasses et les soudes commerciales sont formées de carbonates alcalins, plus ou moins mélangés à des matières étrangères. On a un grand intérêt à connaître la ri-

chesse de ces mélanges en alcalis et en carbonates alcalins, car le verrier, le savonnier n'utilisent que ces substances, et considèrent les composés étrangers comme sans valeur, ou même comme nuisibles, fussent-ils d'autres sels de potasse et de soude.

On y arrive aisément par l'emploi d'une méthode imaginée par Descroizilles, puis perfectionnée par Gay-Lussac, nommée l'*essai alcalimétrique.*

Le titre d'une potasse ou d'une soude est le nombre de centièmes d'oxyde K O ou Na O qu'elle contient.

Considérons une potasse du commerce :

1° De toutes les substances potassiques qui sont dans ce mélange, la potasse libre et la potasse carbonatée sont les seules qui bleuissent le tournesol rougi.

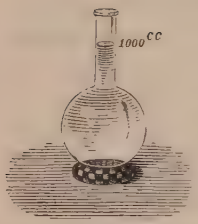
2° Quand on traite ces corps par l'acide sulfurique, l'acide carbonique est mis en liberté. Tant que l'acide sulfurique n'est pas en excès, le tournesol se colore en rouge vineux.

3° Lorsqu'une goutte d'acide sulfurique ajoutée ne trouve plus de potasse libre ou carbonatée dans la liqueur, le tournesol prend la teinte rouge pelure d'oignon.

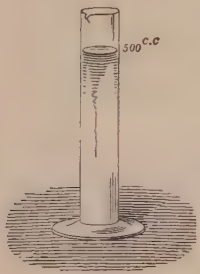
Le calcul des équivalents montre que 5^{gr} d'acide sulfurique, SO^3, HO, sont neutralisés exactement par $4^{gr},81$ d'oxyde K O.

Si l'on prend $4^{gr},81$ de la potasse à essayer, qu'on les dissolve dans l'eau, qu'on colore la liqueur avec une goutte ou deux de teinture de tournesol et qu'on y verse peu à peu de l'eau acidulée par une quantité connue d'acide sulfurique il est clair que, s'il faut employer $2^{gr},5$ de cet acide, on en conclura que les $4^{gr},81$ de la potasse essayée ne contiennent que la moitié de leur poids d'oxyde KO, et par suite que le titre de cette potasse est de 50.

On commence par se procurer une grande quantité d'acide sulfurique titré. Celui dont on fait usage se nomme *l'acide normal* ou *la liqueur alcalimétrique.* Pour la préparer, on pèse 100 gr. d'acide monohydraté, et on les fait tomber, en agitant, dans un ballon renfermant de l'eau pure jusqu'à sa moitié sensiblement. Ce ballon contient 1 litre jusqu'au trait 1000

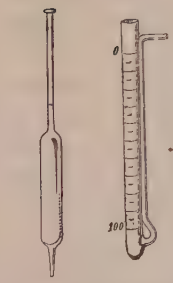


(Fig. 270.)



(Fig. 271.)

(Fig. 273.)



(Fig. 272.) (Fig. 274.)

marqué sur le col (*fig.* 270). On finit de remplir le litre avec de l'eau quand le mélange s'est refroidi. Cette liqueur bien mêlée est conservée pour l'usage : elle contient 5 gr. d'acide SO^3, HO par 50 cent. cub.

D'autre part, on met dans une éprouvette à pied, d'un demi-litre (*fig.* 271), 48gr,10 de la potasse, et on les dissout dans de l'eau. Quand la solution est opérée, on complète le demi-litre avec de l'eau ; on agite en bouchant l'éprouvette avec la main, et on laisse déposer la partie insoluble que contiennent d'ordinaire les potasses du commerce.

Il est clair que 50 cent. cub. de cette liqueur renferment 4gr,81 de la potasse.

On puise, avec une pipette jaugée (*fig.* 272), cinquante centimètres cubes de cette liqueur, et on les fait tomber dans un vase plat, légèrement conique (*fig.* 273), où l'on verse ensuite quelques gouttes de tournesol.

La liqueur normale est placée dans une burette contenant *50 centimètres cubes* jusqu'au trait 0 et divisée en *cent parties égales* (*fig.* 274). Ces 100 p. contiennent 5 gr. d'acide sulfurique ; par conséquent, si les 4gr,81 sont formés de l'oxyde KO pur, c'est-à-dire si le titre de la potasse est 100, il faudra verser précisément de l'acide jusqu'au trait 100 ; ce qui revient à dire que le titre est immédiatement donné par la lecture, sur la burette, de la quantité d'acide employée. Par la même raison, s'il faut employer 50 ou 55 divisions, le titre de la potasse est 50 ou 55. Donc cet essai offre l'immense avantage de n'exiger aucun calcul, ce qui le met à la portée de tout ouvrier qui sait lire.

L'opération présente dans la pratique quelques difficultés qu'un peu d'habitude apprend à vaincre. Tant que la saturation n'est pas complète la liqueur a la teinte vineuse due aux acides faibles. Au moment où l'alcali caustique ou carbonaté est converti totalement en sulfate de potasse, l'addition d'une nouvelle goutte fait passer la couleur au rouge *pelure d'oignon;* mais ce changement de nuance est difficile à saïsir. Pour dissiper toute incertitude, on plonge légèrement le bout d'une baguette en verre dans la liqueur, et l'on fait un trait sur du papier de tournesol bleu. On chauffe doucement ce papier : la coloration disparaît si elle est due à l'acide carbonique, elle persiste quand elle est produite par l'acide sulfurique.

Un premier essai donne toujours un titre un peu fort. Supposons qu'il ait été de 54, on en recommence un second sans ajouter de tournesol d'abord. Quand on est arrivé à 52 environ, on colore la liqueur par une goutte ou deux de tournesol, puis on verse goutte à goutte de la liqueur alcalimétrique en s'aidant, après chaque addition, du papier de tournesol, qu'on chauffe.

Le même essai s'applique à la soude. On emploie $31^{gr},63$ de la matière, au lieu de $48^{gr},10$, parce que le calcul des équivalents montre que c'est ce poids de l'oxyde de sodium NaO qui sature 50 gr. d'acide sulfurique, SO^3, HO.

Certaines potasses ou soudes contiennent des sulfures alcalins qui ont une réaction alcaline et qui sont cependant sans valeur commerciale. On est averti de la présence de ces corps par le dégagement d'acide sulfhydrique qui s'observe quand on les traite par un acide. Dans ce cas, on calcine la prise d'essai avec du chlorate de potasse, qui change le sulfure en sulfate ; on dissout ensuite le résidu de la calcination, et on l'essaie comme il vient d'être dit.

SULFATES DE POTASSE.

$$KO, SO^3 = 87,14 = 1089,25.$$

Le sulfate neutre KO, SO^3 est anhydre, cristallisé dans le

système rhomboédrique. On s'en sert pour préparer l'alun de potasse.

Il existe un second sel, improprement nommé le bisulfate, car sa formule est $KO\,HO, 2\,SO^3$ (311, 312, 313). Il était autrefois très-abondant dans l'industrie, parce qu'on préparait l'acide azotique au moyen de l'azotate de potasse.

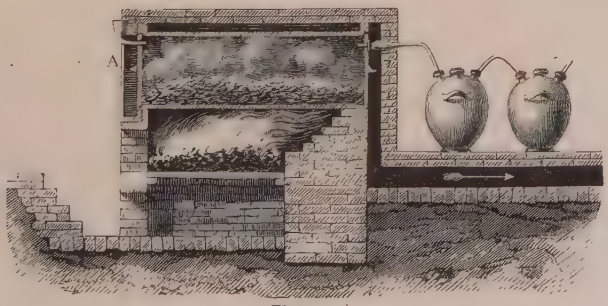
SULFATES DE SOUDE.

$$NaO, SO^3 + 10\,HO = 161 = 2012{,}50.$$

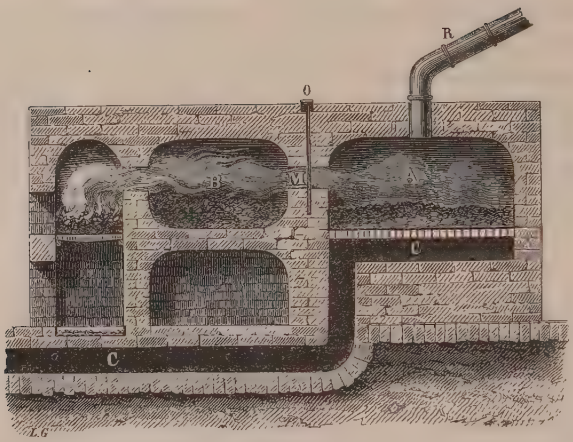
SYNONYME : sel ou sel admirable de Glauber.

763. Ce corps, découvert par Glauber, est le premier sel qu'on ait préparé artificiellement. Il cristallise à la température ordinaire, en longs prismes à quatre pans, terminés par des sommets dièdres, qui exposés à l'air s'effleurissent en perdant de l'eau. Nous avons décrit l'action que la chaleur produit sur lui (723). Il est remarquable par son phénomène de sursaturation (728), par son maximum de solubilité à 33° (729) et par le froid qui résulte de sa dissolution dans l'eau et surtout dans l'acide chlorhydrique (731).

Nous avons décrit sa fabrication (396), complémentaire de celle de l'acide chlorhydrique. Voici seulement le dessin des appareils employés (*fig.* 275 et *fig.* 276).



(Fig. 275.)



(Fig. 276.)

Nous verrons bientôt qu'on commence à le retirer des eaux mères des marais salants (781).

Emplois. — On l'utilise pour la fabrication du carbonate de soude (760), de l'azotate de potasse (767); et, grâce à M. Pelouze, on s'en sert directement pour la fabrication du verre à vitres et à glaces.

Il existe un second sel, $NaO\,HO,\,2\,SO^3$, improprement nommé le bisulfate de soude (311). Ce sel, résidu de la fabrication de l'acide nitrique, peut servir à préparer l'eau de seltz en place de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique anhydre.

AZOTATE DE SOUDE.

$$NaO,AzO^5 = 85 = 1062{,}50.$$

764. Il cristallise en rhomboèdres; dans l'origine on l'appelait le nitre cubique, parce que ses faces rhombes se rapprochent beaucoup de la forme carrée. On en a trouvé des bancs énormes au Pérou; il y est mélangé à de l'iodure et à de l'iodate ainsi qu'à 30 p. 100 environ de matières terreuses.

On l'emploie aujourd'hui pour la fabrication de l'acide azo-

tique (221) et de l'azotate de potasse ; on ne peut pas l'utiliser pour préparer la poudre, parce qu'il attire l'humidité de l'air.

AZOTATE DE POTASSE.

$$KO, AzO^5 = 101,14 = 1264,25.$$

SYNONYMES : nitrate de potasse, nitre, salpêtre.

765. **Propriétés.** — Ce sel est anhydre, il cristallise en prismes hexagonaux cannelés, sa saveur est fraîche et légèrement amère, il fond vers 300°.

L'action de la chaleur et des corps combustibles sur ce corps nous est connue (749-750).

Il n'est pas déliquescent ; il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

100 p.	d'eau à	0°	dissolvent	13 p.	de salpêtre.
100 p.	—	115°	—	315 p.	—

766. **État naturel. Fabrication.** — Le nitre est très-répandu dans la nature ; il se forme sans cesse autour de nous. Nous avons donné avec détails (220) la théorie de la nitrification ; et nous avons fait connaître les circonstances naturelles où se produit le nitre. Avant la révolution on retirait ce sel de l'Inde, ou bien on le préparait avec les azotates terreux qui se déposent au pied des murailles humides, surtout quand il s'y rencontre des matières animales, comme dans les écuries, les étables. Pendant la révolution et l'empire, la première source nous manquant, par suite de nos guerres avec l'Europe entière et la seconde se trouvant de beaucoup insuffisante, on eut l'idée d'imiter la nature, et l'on créa *les nitrières artificielles*.

On disposait sur une aire argileuse des couches alternatives de cendre et de fumier, et l'on abandonnait à l'air des tas de ces matières, en ayant soin de les arroser de temps en temps avec de l'urine. Au bout d'une exposition à l'air suffisamment prolongée ces matériaux renfermaient des quantités notables d'azotate.

Aujourd'hui l'on retire la presque totalité du nitre de l'a-

zotate de soude natif venant du Pérou, qu'on traite par le chlorure de potassium; mais on le fabrique encore par la conversion en azotate de soude, puis en azotate de potasse, des azotates de magnésie et de chaux que renferment les vieux plâtras.

767. **Lessivage.** — Pour séparer ces azotates du calcaire, du plâtre et des autres produits insolubles, on soumet le mélange à un lessivage méthodique, c'est-à-dire à un lavage opéré de telle façon qu'on dissolve le plus possible de matière solide dans la plus petite quantité d'eau possible, et qu'on obtienne des liquides d'une composition constante. A cet effet, on fait passer la même eau plusieurs fois sur ces matériaux en s'arrangeant de manière 1° que l'eau pure arrive sur les produits presque épuisés, 2° que cette même eau soit amenée successivement sur des matériaux de plus en plus riches en principes solubles, et 3° que cette eau presque saturée traverse enfin des matériaux entièrement neufs.

Les lessives, riches en azotates de magnésie et de chaux, sont d'abord traitées par un lait de chaux, qui précipite la magnésie et donne de l'azotate de chaux. Autrefois on transformait directement ce dernier sel en azotate de potasse par la filtration des liqueurs sur de la cendre (carbonate de potasse) ou par un traitement au sulfate de potasse, mais comme ces composés potassiques sont devenus rares, on les remplace par le sulfate de soude : il se forme de l'azotate de soude, par suite de la faible solubilité du sulfate de chaux, qui se précipite,

$$Na\,O, S\,O^3 + Ca\,O, Az\,O^5 = Na\,O, Az\,O^5 + Ca\,O, S\,O^3.$$

768. **Transformation du nitrate de soude en nitrate de potasse.** — L'azotate de soude dissous, quelle que soit son origine, est traité par une solution de chlorure de potassium, et le mélange est porté *à l'ébullition*. La réaction suivante se passe,

$$Na\,O, Az\,O^5 + K\,Cl = K\,O, Az\,O^5 + Na\,Cl,$$

parce que de ces quatre sels le moins soluble à chaud est le chlorure de sodium.

Ce sel se dépose bientôt, parce qu'il n'est pas sensiblement plus soluble à chaud qu'à froid ; on l'enlève au fur et à mesure, et quand la concentration est assez avancée pour qu'une petite quantité de la liqueur se fige sur un corps froid, on décante dans de grands bassins, nommés *cristallisoirs*. L'azotate de potasse ne s'est pas déposé dans la liqueur bouillante, en raison de son extrême solubilité à chaud (*fig.* 277). Il se sépare au contraire en masses considérables dans les cristallisoirs, parce qu'il est des quatre sels possibles le moins soluble à froid, et comme cette solubilité est très-faible, il en reste fort peu dans l'eau mère qu'on mêle cependant aux lessives non encore évaporées.

769. **Raffinage du salpêtre.** — Le nitre en se déposant entraîne cependant une certaine quantité des autres sels, et comme ils sont déliquescents il est nécessaire de le purifier, surtout quand il doit servir à la fabrication de la poudre.

On traite le sel par une quantité d'eau capable de dissoudre le nitre et insuffisante pour dissoudre tous les chlorures, qui sont beaucoup moins solubles que lui dans l'eau chaude, et l'on enlève ces sels avec des râbles. La liqueur est ensuite évaporée, clarifiée avec de la colle et versée dans des cristallisoirs où on l'agite vivement pour qu'il se forme de petits cristaux ; les chlorures dissous ne se précipitent pas, parce qu'ils ne sont pas beaucoup moins solubles à froid qu'à chaud. D'ailleurs, on met les cristaux à égoutter dans des formes coniques, analogues à celles où l'on fait le sucre, et on les arrose avec une dissolution saturée de nitre pur qui chasse par déplacement les dernières traces de chlorures. Cette opération se nomme le *clairçage*.

770. **Essai du nitre.** Dans l'origine, on se contentait de traiter un poids connu du sel par une solution saturée de nitre pur et de peser le résidu. On admettait que les sels étrangers avaient seuls été dissous ; mais l'expérience a montré que si le salpêtre contient du chlorure de potassium, on obtient un titre trop fort, parce que le nitre étant moins soluble dans une solution de chlorure de potassium que dans l'eau pure, un peu de ce sel se précipite. Au contraire, le titre est trop

faible lorsque le nitre renferme du chlorure de sodium, parce qu'il se produit une double décomposition partielle (730), qui enlève de la liqueur un peu de nitre, et alors le liquide, n'étant plus saturé, devient susceptible de dissoudre une nouvelle quantité de ce sel.

2° On peut ramener cet essai à l'essai alcalimétrique (762) en projetant dans un creuset rouge un poids déterminé de ce corps avec un mélange de charbon et de sel marin, et en déterminant le titre du carbonate de potasse qui est le résultat de cette calcination. Le sel marin a pour but de diminuer l'énergie de la réaction.

3° M. Pelouze a fait connaître un excellent moyen d'analyse. Le fer traité par l'acide chlorhydrique se change en protochlorure de fer. Le nitre transforme ce sel en perchlorure, et il faut 1^{gr} 216 de nitre pour perchlorurer 2^{gr} de fer. On pèse 1^{gr} 216 du nitre à essayer, et l'on détermine au moyen du permanganate de potasse, sel capable de perchlorurer le fer, la quantité de fer qui n'a pas été amenée par le nitre à l'état de perchlorure.

4° M. Persoz conseille de fondre un poids déterminé de nitre avec du bichromate de potasse. L'acide nitrique est chassé, et comme les autres sels ne sont pas altérés, la perte de poids permet d'évaluer le titre de la matière analysée.

Toutefois, ces trois derniers procédés peuvent occasionner des erreurs si le nitre contient un autre azotate, de l'azotate de soude par exemple.

Emplois. L'azotate de potasse sert principalement à la fabrication de la poudre. On l'utilise dans les laboratoires comme un réactif oxydant.

POUDRE A TIRER.

771. Nous avons vu (749-750) que les mélanges de nitre avec le soufre et le charbon déflagraient, produisaient une grande élévation de température et dégageaient un volume de gaz considérable. On comprend alors que l'union de ces trois substances constitue un mélange très-explosif, et qu'on soit ar-

rivé à s'en servir pour faire la *poudre à* tirer. Non-seulement on a adopté ce mélange dans tous les pays, mais encore on a été conduit par l'expérience à un dosage à peu près uniforme.

La poudre de guerre française contient,

nitre	75
soufre	12,5
charbon	12,5
	100,0

Si l'on cherche par le calcul le rapport des équivalents de ces trois matières on trouve qu'il est sensiblement le rapport de 1 à 1 et à 3. Cette constitution a fait admettre que la poudre en brûlant donnait naissance à une réaction exprimée par l'égalité suivante :

$$KO,AzO^5 + S + 3C = KS + \underset{6\text{ vol.}}{3CO^2} + \underset{2\text{ vol.}}{Az}.$$

Si l'on admet, pour simplifier le raisonnement, que la densité de la poudre soit l'unité et que telle soit la réaction, on voit qu'il se produit 8 volumes de gaz, et l'on peut admettre, en raison de la température à laquelle les gaz sont portés, que leur volume est plus de 1000 fois celui de la poudre employée.

Il est vrai que si l'on doublait la proportion de charbon, le volume théorique serait plus considérable, car

$$KO,AzO^5 + S + 6C = KS + \underset{12\text{ vol.}}{6CO} + \underset{2\text{ vol.}}{Az},$$

mais la température de la réaction serait plus basse et le mélange serait beaucoup moins combustible, de sorte que l'effet serait peut-être plus faible.

Il ne faut pas, d'ailleurs, attacher trop d'importance à ces raisonnements, car l'expérience a montré que si telle était la réaction primitive, elle était accompagnée de beaucoup d'actions secondaires, et l'on a trouvé récemment qu'il se formait, en outre des corps précédents, du sulfate et du carbonate de potasse, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène, du sulfure de carbone, de l'acide sulfhydrique et de la vapeur d'eau, etc.

La composition de la poudre de mine est fort différente, elle renferme

nitre	62
soufre	20
charbon	18
	100

Sa combustibilité est moins grande et sa force explosive moins forte, mais l'État tient, en raison des droits qu'il prélève sur la poudre de chasse, qu'on ne puisse pas se servir de la poudre de mine dans les armes à feu.

Conditions d'une bonne poudre. Le projectile n'est chassé avec force qu'à la condition d'une combustion rapide ; cependant elle ne doit pas être instantanée, parce que la poudre agirait trop vivement sur le canon de l'arme, et elle serait, selon le nom reçu, une poudre *brisante*. La poudre doit brûler pendant le temps *précis* que le projectile emploie à parcourir l'âme de la pièce.

La poudre s'enflamme environ à 300°. Elle doit être conservée à l'abri de l'humidité, parce que le soufre et le charbon en poudre fine absorbent l'eau, et que ce liquide dissout le salpêtre qui vient alors s'effleurir à la surface.

Fabrication. Le nitre est le salpêtre raffiné renfermant au maximum trois millièmes de chlorures. Le soufre en fleur ne peut pas être employé parce qu'il retient toujours, en raison de sa porosité, de petites quantités d'acide sulfurique. On distille le soufre brut dans les poudreries, ou bien on fait usage du soufre en canons.

On emploie du charbon fait avec des bois blancs, celui de bourdaine notamment ; ce charbon laisse très-peu de cendres, et par suite il encrasse peu les armes. Il a été calciné à une température ne dépassant pas 400°, soit dans des fosses, soit de préférence dans des cylindres en tôle par un courant de vapeur d'eau surchauffée. Il est *roux* parce qu'il est imparfaitement calciné, et c'est ce qui permet de s'expliquer comment l'inflammation de la poudre donne naissance à des carbures d'hydrogène, à de l'eau et à de l'acide sulfhydrique.

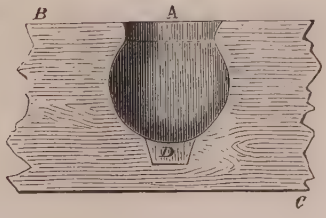
Pour réduire le soufre en poudre on le place avec des billes en bronze dans un cylindre traversé par un axe autour duquel il peut tourner, et on le met en rotation pendant six heures. Au bout de ce temps, on remplace la porte par un tamis, et l'on obtient une poudre impalpable. On peut piler aussi de la même façon les autres matières.

Trois procédés principaux sont employés. Le plus ancien et le plus usité est connu sous le nom de procédé des *pilons*.

Les pilons sont des pièces de hêtre A C (*fig.* 278) terminées par une sorte de poire en bronze C ; ils battent dans des mortiers en chêne dont le fond est formé par une pièce en cœur de chêne D, posée debout (*fig.* 279). Chaque batterie se compose de deux rangées de dix à douze pilons. Dans chaque mortier on introduit 1 k. 250 de charbon avec 1 litre d'eau. Au bout d'une demi-heure, on arrête l'action, et l'on ajoute 1 k. 250 de soufre et 7 k. 500 de nitre.

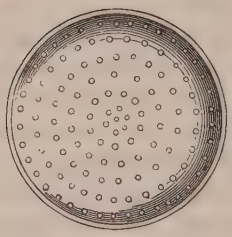
On mélange à la main, puis on bat la matière pendant quatorze heures, en la changeant toutes les heures de mortier et en rajoutant de l'eau. Au bout de ce temps la masse a reçu au moins trente mille coups de pilons, et elle a la forme d'une galette.

(Fig. 278.)

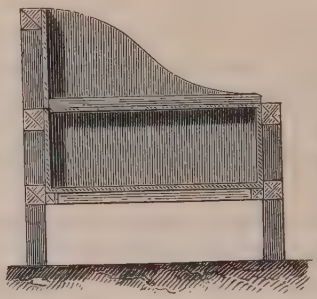


(Fig. 279.)

On la porte dans un crible nommé *guillaume* (*fig.* 280), percé de trous de 5 à 10 mm, qu'on place sur une caisse de bois nommée la *maie* (*fig.* 281). Pour briser les morceaux trop gros,



(Fig. 280.)



(Fig. 281.)

l'ouvrier met sur le crible un disque de bois lenticulaire en bois dur (*fig.* 282), et il communique au guillaume un mouvement rapide de va-et-vient, ce qui fait passer la poudre à travers les trous.

Les grains obtenus sont soumis à l'action de deux nouveaux cribles; l'un retient les fragments trop gros, et l'autre laisse passer le poussier. Cette opération se nomme le *grenage*.

Fig. 282.)

S'il s'agit de la poudre de guerre, il ne reste plus qu'à la sécher, ce qui se fait en été par la chaleur solaire et en hiver par un courant d'air chaud.

Dans le cas de la poudre de chasse, on la soumet au *lissage*, qui a pour but de détruire l'angulosité des grains et de donner à la poudre une surface polie et brillante. On y arrive en faisant tourner la poudre grenée dans des tonneaux en bois garnis de côtes un peu saillantes.

Dans le procédé des *meules*, le mélange s'opère dans des tonnes, et la galette se forme sous des meules en fonte tournant dans des auges circulaires à plate-forme en fonte. Sous la *république*, on avait inventé un procédé, dit procédé *révolutionnaire*, qui donnait de la mauvaise poudre, mais qui était

rapide. La galette était produite par la compression du mélange sous des presses hydrauliques.

Essai. — Pour essayer la poudre on détermine sa puissance balistique au moyen d'appareils particuliers, dont les plus employés sont le *fusil pendule* et le *mortier éprouvette.*

Pour avoir une analyse suffisamment exacte de la poudre, on peut opérer de la façon suivante. On commence par déterminer la quantité d'eau qu'elle renferme en en desséchant un poids connu à une température de 120° à 130° dans une étuve et en pesant le résidu. On dose le nitre en soumettant la poudre séchée à l'action de l'eau tiède ; on évapore les eaux de lavage et l'on pèse le nitre restant. Pour déterminer le poids de soufre on traite le résidu sec des deux opérations précédentes par du sulfure de carbone tant que cet agent dissout quelque chose ; ce moyen est lent, mais il a l'avantage de laisser le charbon intact, ce qui permet d'en déterminer l'état et la nature.

CHLORATE DE POTASSE.

$$KO, ClO^5 = 122,5 = 1531,25.$$

772. Ce sel est le seul chlorate employé ; il cristallise en paillettes ou en lames rhomboïdales incolores. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. C'est un oxydant de premier ordre ; on a étudié (126) l'action de la chaleur sur ce corps, ses propriétés principales et les deux procédés par lesquels on le prépare (365) et (798).

Emplois. — Il sert à préparer l'oxygène, il entre dans la composition des allumettes au phosphore rouge et des capsules fulminantes. On a renoncé, après de nombreux essais suivis d'accidents très-graves, à l'employer pour fabriquer de la poudre à tirer, parce que cette poudre est extrêmement brisante.

CHLORURE DE POTASSE.	CHLORURE DE SOUDE.
$KO,ClO + KCl$.	$NaO,ClO + NaCl$.
SYNONYME : eau de Javel.	SYNONYME : eau de Labarraque.

773. On trouvera (381, 382) quelques renseignements sur l'emploi, les avantages et la préparation de ces corps.

SILICATE DE POTASSE.

SYNONYME : verre soluble.

774. On le prépare en chauffant jusqu'à fusion un mélange de 10 p. de potasse du commerce, de 15 p. de quarz et d'1 p. de charbon.

Il reste après le refroidissement une matière vitreuse, qui se dissout dans 5 ou 6 parties d'eau bouillante.

Cette solution, déposée sur du bois ou des tissus, se dessèche en donnant un enduit vitreux, qui ne s'altère pas dans l'air humide. On a profité dans l'origine de cette propriété pour rendre incombustibles les décors de théâtre ou certaines étoffes; on se sert maintenant, pour cet usage, des phosphates ou borates d'ammoniaque. La matière organique se carbonise sans flamme sous l'influence du feu, et par suite l'incendie ne se propage pas. Ce liquide est excellent pour recoller les pièces de verre ou de porcelaine qui ne doivent pas être placées dans l'eau chaude.

Cette solution communique une dureté considérable aux matières calcaires, et leur donne la résistance du marbre. Cette modification avantageuse du calcaire est due à la formation du silicate de chaux, et elle rendra d'immenses services dans les constructions si le carbonate de potasse qui reste dans la masse ne la rend pas sujette à la nitrification et n'amène pas à la surface des efflorescences de nitre.

Le verre soluble a été recommandé comme véhicule des couleurs dans la peinture sur les métaux, le verre, la porcelaine, la pierre et le bois (M. Kuhlmann).

PHOSPHATES DE SOUDE.

775. Le phosphate ordinaire des pharmacies a pour formule ($2\,Na\,O\,H\,O$), $Ph\,O^5 + 24\,H\,O$. Nous avons donné (451, 455, 457) des détails suffisants sur la composition et sur la préparation de ce sel et des autres phosphates de soude.

BORATE DE SOUDE.

$$Na\,O, 2\,Bo\,O^3 + 10\,H\,O = 190{,}78 = 2384{,}80$$

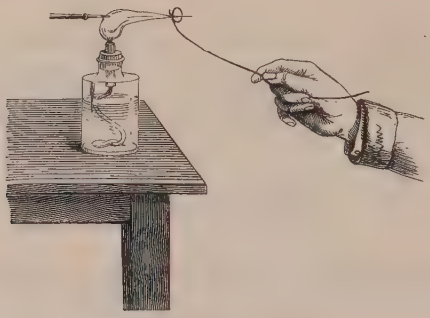
SYNONYME : borax, tinkal.

776. Ce sel venait autrefois de l'Inde, sous le nom de *tinkal;* on l'obtenait par l'évaporation de l'eau de petits lacs. On le fabrique aujourd'hui par l'action de l'acide borique de Toscane sur le carbonate de soude en présence de l'eau bouillante, et le borax sert même d'intermédiaire pour l'obtention de l'acide borique à l'état de pureté (517). L'acide carbonique se dégage, et il reste une solution de borax qu'on abandonne à la cristallisation dans de grands vases entourés de paillassons, pour que le refroidissement soit très-lent. Tout ce qui se dépose quand la liqueur est à une température supérieure à 56° affecte la forme octaédrique, et sa composition est $Na\,O\,H\,O, 2\,Bo\,O^3 + 5\,H\,O$; le sel, qui cristallise à une température inférieure à 56°, est prismatique, et sa formule est $Na\,O\,HO, 2\,Bo\,O^3 + 10\,H\,O$.

Le borax privé d'eau par la calcination fournit au rouge un liquide transparent, qui passe en se refroidissant par l'état pâteux et qui peut alors se tirer en fils. On obtient après la solidification un verre qui est et qui demeure transparent dans l'air sec.

L'acide borique jouit de la propriété de dissoudre les oxydes métalliques en prenant des teintes diverses qui peuvent servir à distinguer ces oxydes.

On fait une petite boucle à l'extrémité d'un fil de platine (*fig.* 283); on la mouille, et on la plonge dans la poudre de



(Fig. 283.)

borax anhydre. Quand on a obtenu une perle incolore au chalumeau, on y ajoute une trace de l'oxyde, et on fond de nouveau dans une partie convenable de la flamme : la perle obtenue prend une couleur souvent caractéristique.

On utilise encore cette propriété de dissoudre les oxydes pour la soudure des métaux. L'union de ces corps n'est possible que si les pièces sont parfaitement décapées; on commence par saupoudrer de borax les parties à souder, et quand il est fondu on fait tomber la soudure, qui adhère aussitôt.

Ce sel a été employé pour donner de la fusibilité au verre ; la terre de pipe, les faïences fines, la tôle émaillée, lui doivent leur glaçure, et on l'utiliserait plus fréquemment dans la verrerie et dans la poterie si son prix était moins élevé.

Essai du borax. — Le titre d'un borax se détermine par les procédés alcalimétriques (762), parce que l'acide borique colore le tournesol en rouge vineux et qu'il est complétement déplacé par l'acide sulfurique.

SULFURES.

777. Il existe au moins six composés sulfurés de chacun

de ces métaux ; leur composition est représentée par les formules,

$$KS - KS^2 - KS^3 - KS^4 - KS^5 - KS,HS$$
$$NaS - NaS^2 - NaS^3 - NaS^4 - NaS^5 - NaS,HS.$$

Le premier et les deux derniers sont les seuls importants.

Monosulfures. Les monosulfures peuvent s'obtenir en cristaux incolores, mais ils se présentent ordinairement sous forme de masses rougeâtres. Ils sont déliquescents ; leur dissolution est très-alcaline ; elle a la saveur et l'odeur d'œufs pourris ; elle jaunit à l'air en donnant de l'hyposulfite et un dépôt de soufre,

$$2KS + 4O = KO + KO,S^2O^2$$
$$KS + CO^2 + HO = KO,CO^2 + HS$$
$$HS + O = HO + S.$$

Le monosulfure de potassium mêlé à du carbonate de soude et à du sel est le principe actif des bains de Baréges naturels et artificiels. On a vu (700) la manière de préparer ces monosulfures, ainsi que les sulfhydrates de sulfures correspondants,

$$KS,HS \text{ et } NaS,HS.$$

Polysulfures. On donne ce nom à un mélange des divers sulfures renfermant principalement du *pentasulfure.* Celui de potassium est appelé dans les pharmacies le *foie de soufre* ou le *sulfure de potasse.*

(Fig. 284.)

On introduit dans une fiole à fond plat 2 p. de soufre et 3 p. 5 de carbonate de potasse, et l'on chauffe au bain de sable, jusqu'à ce que la matière soit en fusion tranquille (*fig.* 284).

On l'obtient aussi par voie humide en faisant dissoudre à chaud 1 p. de fleur de soufre dans 3 p. de lessive de potasse caustique à 35°.

Dans le premier cas le produit renferme, outre les sulfures, du sulfate de potasse si l'on a chauffé au-dessus de 250°. Dans le second cas, le sulfure est mêlé à de l'hyposulfite.

La soude donne les mêmes produits dans les mêmes conjonctures. Ces composés sont bruns, déliquescents, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Leur conservation est difficile, parce qu'à l'air ils absorbent de l'oxygène et se transforment en hyposulfites. On a vu (699) le moyen de distinguer ces divers sulfures.

Emplois. — Le foie de soufre sert à faire les bains *sulfureux artificiels*; on emploie 65 à 130 gr. de sulfure solide par bain.

CHLORURE DE POTASSIUM.

$$KCl = 74,64 = 933,50.$$

778. Ce sel cristallise en cubes; sa saveur est salée. Il fond au rouge sans se décomposer.

On l'extrait des salins de betteraves et surtout des varechs (403), qui en renferment 25 à 30 pour cent.

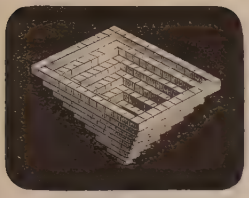
Emplois. On peut en faire un mélange réfrigérant. En effet, 50 gr. de ce sel placés dans un vase en verre pesant 185 gr. avec 200 gr. d'eau produisent un abaissement de température de 11°, 4; et comme le chlorure de sodium ne donne dans les mêmes conditions qu'un abaissement de 1°9, Gay-Lussac a basé sur cette différence un procédé qui permet, à l'aide d'un thermomètre, de déterminer d'une manière suffisamment exacte la proportion dans laquelle ces deux sels sont mélangés.

Le chlorure de potassium est un agent précieux, qui sert à fabriquer aujourd'hui le chlorate, l'azotate et l'alun de potasse.

CHLORURE DE SODIUM.

$$NaCl = 58,50 = 731,25.$$

779. Le chlorure de sodium cristallise en cubes comme le chlorure de potassium. Ces cubes s'accolent le plus souvent



(Fig. 285.)

pour former des *trémies* (*fig.* 285), c'est-à-dire de petites pyramides quadrangulaires creuses, dont chacune des parois est composée d'une série de gradins, en retrait les uns sur les autres, se terminant par un cristal cubique.

Le chlorure de sodium pur n'est déliquescent que dans l'air presque saturé d'humidité ; mais souvent il renferme des sels magnésiens, qui augmentent cette déliquescence.

L'eau saturée à la température ordinaire en contient environ 27 pour 100 de son poids ; sa solubilité croît à peine avec la température (tableau p. 42).

Il décrépite quand on le chauffe, il fond au rouge, et il se vaporise à une température plus élevée.

Emplois. Lorsqu'on fait passer un courant de vapeur d'eau sur un mélange de chlorure de sodium et de silice placé dans un tube de porcelaine, il y reste du silicate de soude, et l'on recueille de l'acide chlorhydrique. On utilise cette réaction pour recouvrir d'un vernis vitreux les poteries de grès, en projetant du sel dans le four à cuisson.

Le chlorure de sodium est le point de départ de la fabrication du sulfate de soude, de l'acide chlorhydrique et du carbonate de soude.

État naturel. Extraction. Le chlorure de sodium se rencontre en bancs énormes dans le sol ; c'est le *sel gemme.* Les principales mines sont celles de Cardona en Espagne et celles de Vieliczka en Pologne. Celle-ci a plus de 30,000 kilomètres carrés de surface ; elle a donné en un siècle environ six cent millions de quintaux de sel.

A Vieliczka le sel est pur ; on l'exploite par puits et galeries, on le pile et on le livre au commerce. Dans la Souabe et dans le Wurtemberg, il est souillé de matières terreuses, dont on le débarrasse par dissolution. On réalise l'extraction et la dissolution simultanément et avec économie en perçant un trou de sonde qui descend jusque dans le cœur de la mine et

en plaçant dans l'axe de ce puits un long tube percé de trous à son extrémité inférieure. On fait arriver de l'eau douce dans l'espace annulaire : cette eau se charge de sel, et pénètre dans le tube intérieur à peu près saturée de chlorure de sodium, lorsqu'au bout de quelque temps d'exploitation il s'est formé dans la mine des cavités où l'eau séjourne longtemps. Ce liquide, à raison de sa densité, s'élève à une hauteur un peu moindre que le niveau du sol; on le prend avec des pompes, et on l'évapore dans de grandes chaudières chauffées par des combustibles de basse qualité.

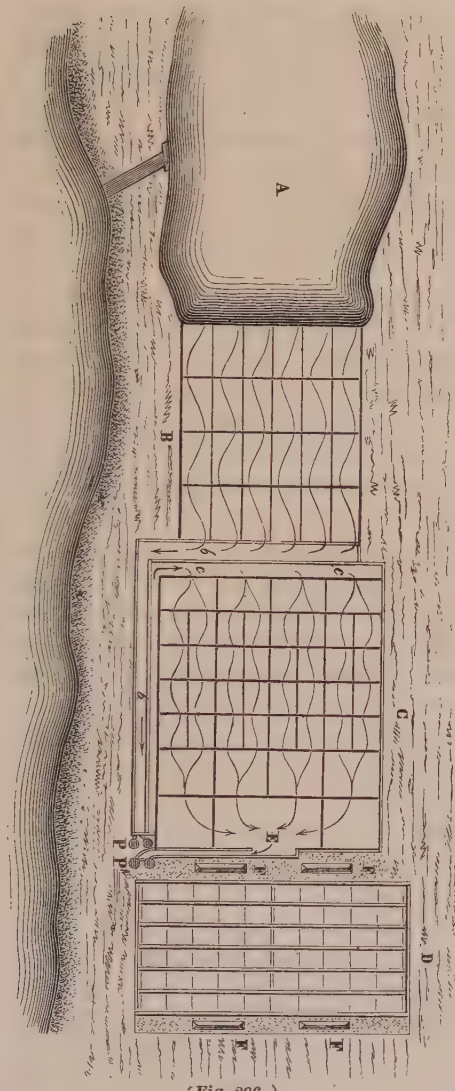
En Allemagne, en Suisse, on retire le sel de certaines sources salées; mais comme l'eau est loin d'être saturée, et que la concentration par la chaleur serait trop dispendieuse, on commence par une évaporation à l'air libre. On construit de grands bassins sous des hangards. Au milieu de ces bassins on élève des charpentes, de 15 mètres environ de hauteur sur 2 à 3 mètres de largeur, et l'on remplit les intervalles de la charpente avec des fagots d'épine.

Ces murailles sont connues sous le nom de *bâtiments de graduation;* on y fait monter l'eau à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'elle marque 25° Baumé, puis on la concentre par le feu.

Il se précipite d'abord un sulfate double de chaux et de soude nommé le *schlot;* on l'enlève avec des rateaux, et quand il cesse de se produire, le salinage commence. On s'arrête quand la liqueur est assez concentrée pour laisser déposer du sel renfermant du chlorure de magnésium.

780. **Extraction du sel marin.** — L'eau des mers renferme environ :

Chlorure de sodium.	26,00
— potassium.	0,60
Carbonate de potasse.	0,22
Sulfate de magnésie.	6,00
Chlorure de magnésium.	4,00
Carbonates calcaire et magnésien. .	0,20
	962,98
	1000,00



(Fig. 286.)

On désigne sous le nom de *marais salants* les emplacements où l'on opère l'extraction du sel sous l'influence de la chaleur solaire et des vents.

L'eau de la mer, prise à marée haute, séjourne d'abord dans un réservoir A (*fig.* 286) d'une très-grande surface et d'une faible profondeur, où elle abandonne les matières qu'elle tient en suspension. On la fait passer ensuite, au fur et à mesure de l'évaporation, dans trois bassins successifs, de moins en moins profonds, rendus imperméables par de l'argile. Chacun d'eux est divisé en petits compartiments rectangulaires, communiquant par de petites ouvertures qui se contrarient et où la pente est à peine sensible. Toutes ces circonstances augmentent la longueur du parcours et la lenteur de l'écoulement, et par conséquent

elles concourent à activer l'évaporation. Dans les premiers bassins se séparent le carbonate, puis le sulfate de chaux. L'eau, arrivée dans les derniers compartiments, qu'on nomme les *tables salantes,* dépose le sel lorsqu'elle marque 25° Baumé. On l'enlève au fur et à mesure avec des râbles et on le laisse égoutter sur le bord du marais. On continue le *salinage* jusqu'à ce que l'eau marque 30°; à partir de ce point le sel, qu'on peut recueillir encore, renferme beaucoup de sulfate de magnésie.

Pour débarrasser le sel des substances déliquescentes qu'il renferme toujours, on en fait de grands tas coniques qu'on termine par une calotte sphérique, puis on les recouvre soigneusement d'une forte couche de terre glaise.

L'eau pluviale entretient cette argile légèrement humide; cette humidité pénètre faiblement dans la masse du sel, dissout les sels magnésiens et s'écoule par une rigole au pied de la meule.

781. Les eaux mères des marais salants étaient, jusqu'à ces années dernières, rejetées à la mer. M. Balard, réfléchissant que ces eaux concentrées renferment des quantités notables de sulfate de soude et même de sels de potasse, dont les sources sont si rares aujourd'hui et tendent à le devenir de plus en plus, M. Balard, à la suite d'une étude approfondie de ces eaux mères, de la solubilité, aux diverses températures, des sels qu'elles renferment, a imaginé des procédés très-ingénieux pour les en retirer.

Il a reconnu notamment que dans l'eau mère amenée à 28° Baumé c'est le sulfate de soude qui se dépose si l'on abaisse la température à — 18°.

On manquait, pour exploiter ces procédés, d'un moyen économique de produire une réfrigération énergique. Aujourd'hui l'appareil Carré semble avoir résolu ce problème, et d'immenses machines fonctionnent déjà sur les bords de la Méditerranée. L'opération paraît réussir parfaitement, et si ces espérances se vérifient, nous sommes à la veille du jour où l'on rejettera dans la mer non plus l'eau mère du sel, mais ce sel lui-même, car une grande quantité de chlorure de

sodium sert précisément à fabriquer ce sulfate de soude qu'on retirerait dorénavant de la mer. Voici les principes de cette industrie nouvelle :

Les eaux mères marquant 28° Baumé ne contiennent plus que le cinquième de leur chlorure de sodium ; on les conserve dans des bassins, puis on les refroidit à — 18° par l'appareil Carré. Les 86 centièmes de l'acide sulfurique qui est dans ces eaux se précipitent à l'état de sulfate de soude. On évapore la liqueur restant à feu nu jusqu'à ce qu'elle marque 36° ; pendant cette concentration, il se dépose du sel très-blanc, qu'on enlève. Enfin, l'eau mère décantée dans des bassins glaisés abandonne la presque totalité de la potasse à l'état de chlorure double de potassium et de magnésium, duquel on retire sans difficulté le premier sel par l'action de l'eau pure.

Dans les pays froids, sur les bords de la mer Blanche par exemple, on extrait le sel de la mer en utilisant cette propriété, que, si l'on fait geler d'une façon partielle de l'eau saline, la glace qui se forme est formée d'eau pure.

L'eau est amenée en couche mince dans une sorte de marais salant. Tous les jours on brise et l'on rejette la glace formée. Quand la concentration de la liqueur est très-avancée, on la termine par l'action de la chaleur.

IODURE DE POTASSIUM.

$$KI = 166,14 = 2076,5.$$

782. Ce sel est blanc, cristallisé en cubes anhydres, doué d'une saveur âcre. 100 p. d'eau à 18° en dissolvent 143 parties ; l'alcool en dissout environ le cinquième de son poids.

Autrefois on préparait cet iodure en traitant l'iode par le fer en présence de l'eau, puis l'on décomposait l'iodure de fer par le carbonate de potasse,

$$FeI + KO,CO^2 = KI + FeO,CO^2.$$
Soluble. Insoluble.

Maintenant on le fabrique directement avec la potasse,

$$6KO + 6I = KO,IO^5 + 5KI.$$

On introduit de l'iode dans une lessive de potasse, marquant 30°, jusqu'à ce que la solution reste colorée par un petit excès d'iode. On ajoute de la potasse pour décolorer la liqueur, on l'évapore, et on calcine le résidu pour détruire l'iodate de potasse

La masse fondue est dissoute dans 4 à 5 p. d'eau, puis le liquide est filtré et évaporé jusqu'à cristallisation.

783. **Caractères des sels de potasse et de soude.** Il n'existe pas de composé potassique tout à fait insoluble dans l'eau. Il faut commencer par faire une dissolution concentrée du sel.

Cette liqueur mise avec des solutions de sulfate d'alumine, d'acide tartrique, ou d'acide perchlorique, ne forme pas immédiatement un précipité; mais si l'on agite fortement, on voit se déposer d'abord quelques cristaux, puis une grande quantité d'alun, de bitartrate ou de perchlorate de potasse.

L'acide hydrofluosilicique précipite les sels de potasse; le dépôt est floconneux et transparent; il n'apparaît quelquefois qu'au bout de quelque temps au fond du verre.

Le meilleur caractère est le précipité jaune de chloroplatinate de potasse, $KCl, PtCl^2$, que le bichlorure de platine $PtCl^2$ fournit dans ces sels après une vive agitation. Si l'on ajoute à la liqueur son volume d'alcool concentré, toute la potasse est précipitée, de sorte que si l'on recueille le précipité sur un filtre, qu'on le lave avec de l'eau alcoolisée, et enfin qu'on le sèche, on peut conclure de son poids la quantité de potasse qui était dans la liqueur donnée.

On ne connaissait jusqu'à ces années dernières aucun réactif des sels de soude. M. Frémy a montré que ces composés donnent naissance à un précipité de méta-antimoniate de soude lorsqu'on les agite avec une solution de méta-antimoniate de potasse. La soude ne se dose que difficilement; on se débarrasse de tous les autres corps, et on la pèse à l'état de sulfate de soude.

SELS AMMONIACAUX.

784. La constitution probable des composés de l'ammoniaque, la théorie de l'ammonium et l'origine des sels ammoniacaux dans la nature ont été discutées (250, 251, 256). Nous ne traiterons ici que de la fabrication et des propriétés de ces sels.

Jusqu'à la fin du siècle dernier, le chlorhydrate d'ammoniaque, connu sous le nom de *sel ammoniac*, était le seul sel usité. Il venait d'Égypte, où on le préparait en chauffant dans de grandes fioles en verre la suie provenant de la combustion de la fiente des chameaux.

Le sel ammoniac se sublimait dans le col du vase sous forme d'une masse grise à peu près débarrassée des matières étrangères.

On se rend facilement compte de la production de ce composé quand on réfléchit que l'on ajoute beaucoup de sel (chlorure de sodium) aux aliments des chameaux, et que les matières animales en se putréfiant dégagent de l'ammoniaque.

Plus tard, la fabrication des sels ammoniacaux devint une annexe de celles du noir animal et des prussiates.

Aujourd'hui, ces sources sont délaissées, et l'on retire l'ammoniaque et ses composés des urines putréfiées et des eaux d'épuration (606) du gaz de l'éclairage.

Considérons la première industrie à Paris. Les matières fécales sont dépotées à la Villette et envoyées par des tuyaux, qui longent le canal de l'Ourcq, au milieu de la forêt de Bondy. Là, elles déposent dans de grands bassins un résidu solide qui, après dessiccation, est vendu sous le nom de *poudrette*. Les liquides surnageants, nommés les *eaux vannes*, sont décantés

dans d'autres bassins, où ou les abandonne pendant un mois environ ; il s'y produit une fermentation qui développe une proportion notable de carbonate d'ammoniaque.

La fabrication des sels ammoniacaux repose sur la volatilité de ce sel ; on chauffe ces liquides, et l'on condense les vapeurs dans une solution d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, qui forme du sulfate ou du chlorhydrate d'ammoniaque. Les liqueurs sont ensuite évaporées et mises à cristalliser.

Les eaux vannes donnent en moyenne 10 kil. de sulfate d'ammoniaque par mètre cube. L'usine de Bondy possède onze appareils, dans chacun desquels on produit par jour environ 2,250 kil. de ce sel, ce qui correspond au traitement de 250,000 litres d'eaux vannes. Cette industrie serait encore beaucoup plus importante si l'on ne perdait pas dans les égouts 800,000 mètres cubes d'urine, ce qui représente environ 8,000,000 ki de sulfate d'ammoniaque.

SULFATE D'AMMONIAQUE.

$$Az\,H^4\,O, S\,O^3 \text{ ou } Az\,H^3\,H\,O, S\,O^3 = 66 = 825.$$

Nous venons de voir la préparation de ce composé.

785. Ce sel est isomorphe avec le sulfate de potasse, soluble dans deux parties d'eau froide et dans son poids d'eau bouillante. Il fond à 140°, et il se décompose à une température supérieure à 180°.

Usages. Il sert à préparer le chlorhydrate, le carbonate et l'alun d'ammoniaque et à confectionner des engrais artificiels.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.

$$Az\,H^4, Cl \text{ ou } Az\,H^3, H\,Cl = 53,50 = 668,75.$$

Synonyme : sel ammoniac.

786. Ce corps a une saveur piquante et salée ; il est soluble dans 2,7 parties d'eau froide et dans son poids d'eau bouillante ; il se volatilise sans se fondre ni se décomposer. Il pos-

sède une certaine flexibilité qui le rend difficile à pulvériser, parce qu'il s'écrase sous le pilon.

Il cristallise dans le système régulier, comme les chlorures de potassium et de sodium, avec lesquels il est isomorphe. Comme eux, il produit du froid en se dissolvant dans l'eau et il s'unit aux chlorures acides d'or, de platine, etc., pour former des chlorosels.

Composition. Il est formé par des volumes égaux de gaz chlorhydrique et ammoniac unis sans condensation, de sorte que la formule $Az\,H^4\,Cl$ représente 8 vol. de vapeur (255).

Préparation. On prépare ce sel en purifiant par sublimation le sel ammoniac grisâtre dont nous venons de faire connaître la fabrication (784). Dans les laboratoires l'opération s'exécute dans des fioles en verre chauffées au bain de sable (*fig.* 287); on casse le vase quand la sublimation est terminée et que l'appareil est refroidi. Dans l'industrie on se servait autrefois de pots en grès, chauffés dans un fourneau de galère, qu'on brisait pour retirer le pain de sel ammoniac. Les appareils employés aujourd'hui sont de grandes chaudières hémisphériques en fonte composées de deux parties qui sont maintenues en contact par des clavettes; quand l'opération est terminée, on détache les clavettes, on enlève le couvercle, et l'on en sépare le pain de sel ammoniac.

(Fig. 287.)

On peut encore l'obtenir en chauffant un mélange de sulfate d'ammoniaque et de sel ordinaire,

$$Az\,H^4\,O, S\,O^3 + Na\,Cl = Az\,H^4\,Cl + Na\,O, S\,O^3.$$

Usages. Il sert dans les laboratoires et dans les pharmacies à préparer l'ammoniaqne et le carbonate de cette base. On

l'emploie quelquefois en teinture, mais on l'utilise surtout dans la soudure et dans l'étamage du cuivre et des métaux.

L'union de ces corps n'est pas possible si leurs surfaces ne sont pas parfaitement débarrassées d'oxyde ; or, si l'on chauffe un métal saupoudré de sel ammoniac, tout l'oxyde se change en chlorure, qui, se volatilisant, laisse parfaitement décapée la surface métallique.

787. **Phosphates d'ammoniaque.** — Il en existe plusieurs, qui n'ont qu'un intérêt théorique. Calcinés, ils laissent un résidu vitreux d'acide phosphorique PhO^5HO, de sorte que si l'on met le feu à une étoffe imprégnée de ce sel, la matière organique se décompose comme dans un vase clos, c'est-à-dire l'inflammation ne se propage pas.

Carbonates d'ammoniaque. — Il en existe trois qui correspondent aux trois carbonates de potasse et de soude. Le sesquicarbonate porte dans les pharmacies le nom de *sel volatil d'Angleterre*, $2\,AzH^4OHO, 3\,CO^2$.

Ce sel, très-alcalin, répand une forte odeur d'ammoniaque ; dans l'eau chaude, il dégage de l'acide carbonique et se transforme en carbonate neutre, qui se volatilise avant l'ébulition. A la température ordinaire, ses cristaux deviennent opaques en se changeant en bicarbonate.

Pour le préparer, on décompose le sulfate ou le chlorhydrate d'ammoniaque par la craie. On remplit aux trois quarts de ce mélange une cornue de verre ou mieux de grès, on la place dans un fourneau à réverbère, et l'on distille lentement en refroidissant le récipient,

$$3\,(AzH^4O, SO^3) + 3\,(CaO, CO^2) = 2\,(AzH^4O), 3CO^2 + AzH^4O + 3(CaO, SO^3).$$

Azotate d'ammoniaque. — Ce sel nous a servi à préparer le protoxyde d'azote (241) ; sa dissolution dans l'eau produit un froid considérable.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Ce réactif, très-employé dans l'analyse, se prépare en faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide sulfhydrique dans de l'ammoniaque en solu-

tion et en ajoutant ensuite à la liqueur une quantité d'ammoniaque égale à celle dont on a fait usage.

788. **Caractères des sels ammoniacaux.** — Chauffés avec une base fixe, la potasse, la chaux, ils dégagent de l'ammoniaque reconnaissable à son odeur et aux fumées blanches qu'elle produit en présence des vapeurs d'acide chlorhydrique.

Leurs dissolutions, comme celles de potasse, donnent naissance, avec le sulfate d'alumine et surtout avec le bichlorure de platine, à des précipités d'alun et de chloroplatinate d'ammoniaque, $PtCl^2$, AzH^4Cl. Ce dernier sel est insoluble dans l'eau alcoolique (783) ; il sert à doser l'ammoniaque ; une fois recueilli, on le calcine, ce qui donne du platine métallique. Dans les mêmes conditions, le chloroplatinate de potasse fournit un mélange de platine et de chlorure de potassium.

Nous ne parlerons pas du *lithium*, qu'on retire de divers minéraux et notamment du lépidolithe, non plus que des nouveaux métaux obtenus par la méthode spectrale (208).

MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

Barium.	Strontium.	Calcium.
Ba = 68,5 = 856,25	Sr = 43,75 = 546,87	Ca = 20 = 250.

789. **Caractères d'ensemble.** — Ces trois métaux ont entre eux les analogies les plus grandes, analogies qui les distinguent nettement des métaux alcalins.

Leurs oxydes sont au nombre de deux : les protoxydes connus sous les noms de baryte, strontiane, chaux et les bioxydes. Ces derniers sont neutres et insolubles, les premiers sont des bases fortes, douées d'une faible solubilité, comparativement aux alcalis. Les carbonates de ces oxydes sont insolubles et isomorphes.

L'ordre dans lequel on doit les placer est celui que nous avons choisi. La baryte se rapproche des alcalis par l'indestructibilité de son carbonate sous l'influence de la chaleur. La strontiane est un lien entre la baryte et la chaux : le carbonate de strontiane se détruit difficilement par le feu, tandis que le carbonate de chaux est facilement décomposé par cet agent ; la solubilité des trois oxydes va décroissant du premier au dernier ; celle des trois sulfates présente le phénomène inverse. Enfin, la chaux relie les métaux alcalino-terreux aux métaux terreux, le magnésium, et aux métaux proprements dits, le fer et le zinc. Nous avons dit que le carbonate de chaux était isomorphe avec les carbonates de baryte et de strontiane, mais il faut noter que c'est l'arragonite (50), variété du calcaire cristallisée dans le système du prisme droit rectangulaire qui présente cette propriété, et qu'il existe pour le carbonate de chaux seul une variété

dimorphique, nommée le spath d'Islande, qui, cristallisant dans le système rhomboédrique, est isomorphe avec les carbonates de magnésie, de zinc et de fer.

Ces points généraux établis, nous ne dirons que quelques mots des deux premiers métaux.

BARIUM, STRONTIUM ET LEURS COMPOSÉS.

790. Ces métaux se préparent comme le calcium et ils en ont les propriétés générales.

La baryte Ba O, la strontiane Sr O se présentent en masses spongieuses, grises, qui se combinent à l'eau avec un vif dégagement de chaleur pour donner un hydrate soluble, cristallisable Ba O, 10 H O — Sr O, 10, H O. Ces hydrates perdent facilement neuf équivalents d'eau, mais la chaleur ne peut enlever le dernier, et l'on obtient des monohydrates qui fondent.

Le charbon ne les réduit pas comme les alcalis, mais le chlore, le soufre, le phosphore les attaquent à peu près de la même façon que la potasse et la soude. Leur causticité est moindre que celle de ces derniers corps ; néanmoins ces bases se carbonatent à l'air et deviennent incandescentes quand on fait tomber sur elles de l'acide sulfurique concentré.

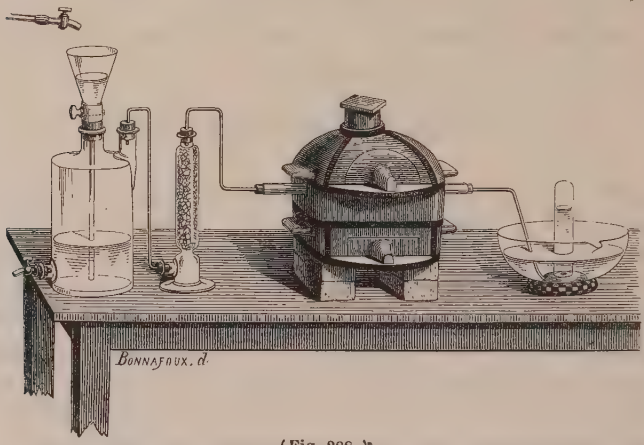
On prépare la baryte et la strontiane en calcinant, dans un creuset ou dans une cornue en porcelaine, l'azotate de ces bases préalablement pilé et desséché. Il faut chauffer lentement et ne donner un violent coup de feu qu'à la fin, lorsque l'azotate, qui était fondu, devient pâteux par la formation d'une grande masse de baryte ou de strontiane. Si l'on fait usage de vases en terre commune, les oxydes sont fortement souillés d'alumine, d'oxyde de fer, etc.

Les dissolutions de ces bases, connues sous les noms d'eaux de baryte et de strontiane, agitées avec du bioxyde d'hydrogène, se remplissent de cristaux nacrés de bioxydes.

La baryte est très-lourde comme tous ses sels d'ailleurs, et c'est ce qui lui a valu son nom.

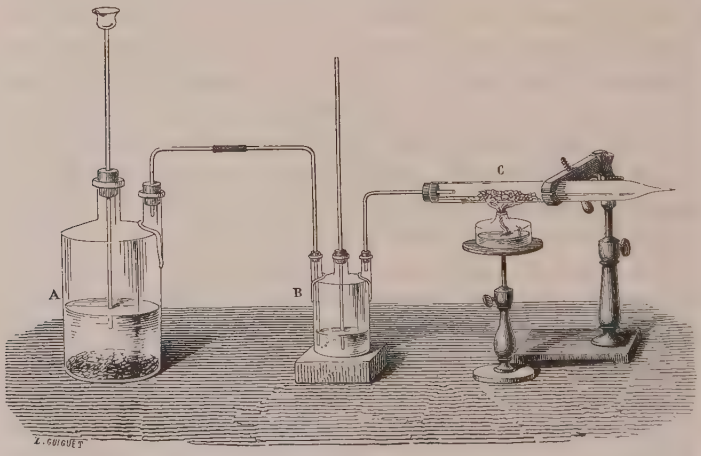
Vers 350° elle se change en bioxyde dans un courant d'air ou d'oxygène; on se sert de ce moyen pour préparer ce

dernier oxyde. Au rouge, le bioxyde de barium régénère la baryte et l'oxygène (188) (*fig.* 288).



(Fig. 288.)

Le bioxyde de strontium ne peut pas s'obtenir par le moyen précédent. Le bioxyde de barium est un oxydant énergique ; il est réduit en protoxyde, avec incandescence par l'hydrogène (*fig.* 289).



(Fig. 289.)

Les minerais de ces corps sont le carbonate et le sulfate.

Le premier, chauffé avec du charbon, fournit l'oxyde qui sert ensuite à préparer les sels.

On peut s'adresser également au sulfate, avec lequel on prépare même d'ordinaire la série des composés de ces métaux. Ainsi, le sulfate de baryte calciné avec un excès de charbon, dans un creuset en terre, produit une masse noire qui, en présence de l'eau, fournit une solution de sulfure de barium.

Celle-ci, traitée par l'acide chlorhydrique, donne le chlorure de barium, qui cristallise par l'évaporation de la liqueur en tables hexagonales, dont la formule est Ba Cl + 2 HO.

Mise avec l'acide azotique, elle fournit l'azotate de baryte; ce sel cristallise en octaèdres anhydres; on en tire parti pour préparer la baryte et pour produire les feux verts dans les flammes de Bengale.

SULFATE DE BARYTE.

$$Ba\,O,\,S\,O^3 = 116{,}5 = 1456{,}25.$$

SYNONYME : spath pesant.

791. Ce sel est blanc, d'une densité égale à 4,4. Il est à peu près insoluble dans l'eau, car il faut 200,000 parties de ce liquide pour en dissoudre une. Les acides étendus ne le dissolvent pas non plus, ce qui constitue le caractère par lequel on reconnaît l'acide sulfurique et les sulfates.

Ce sel commence à être préparé dans l'industrie, grâce aux travaux de M. Kuhlmann.

On chauffe dans un four à réverbère un mélange de sulfate de baryte naturel, de charbon et du chlorure de manganèse qui est le résidu de la fabrication du chlore,

$$Ba\,O,\,S\,O^3 + 4\,C + Mn\,Cl = Ba\,Cl + Mn\,S + 4\,CO.$$

On traite la masse par l'eau, qui ne dissout que le chlorure de barium.

On verse de l'acide sulfurique étendu dans la liqueur, on lave le précipité pulvérulent, et on le sèche. La blancheur, l'inaltérabilité et l'opacité de ce sulfate artificiel le font em-

ployer avec succès dans la peinture et dans la fabrication des cartons et des papiers ; le sulfate naturel présente au contraire une certaine transparence.

792. **Caractères des sels de baryte et de strontiane.** — Les uns et les autres précipitent par l'acide sulfurique et par les sulfates solubles. Néanmoins, le sulfate de strontiane est un peu soluble, 3,500 p. d'eau en dissolvent 1 p.; on peut, à la rigueur, faire une dissolution de ce sel ; elle se trouble au contact d'une liqueur barytique, ce qui permet de distinguer les deux bases. On y arrive beaucoup mieux en versant dans la liqueur de l'acide hydrofluosilicique, qui ne précipite que les sels de baryte, ou en mettant le feu à un mélange d'alcool et de sel solide placé dans une soucoupe ; la baryte colore la flamme en vert, tandis que la strontiane lui communique une belle couleur pourpre. On utilise la strontiane dans la pyrotechnie pour la production des feux rouges.

CALCIUM ET COMPOSÉS.

CALCIUM.

793. Ce métal, obtenu d'abord par la méthode de Davy, puis par l'action de la pile sur le chlorure fondu, se prépare plus facilement en décomposant l'iodure de calcium par le sodium (MM. Liès-Bodart et Jobin), ou mieux en ajoutant du zinc à ces deux matières (M. Caron). Il en résulte un alliage de zinc et de calcium qui, calciné dans un creuset de charbon de cornue, perd le zinc par vaporisation.

Le calcium est jaune et cristallisé ; il fond au rouge. Fraîchement coupé, il est très-brillant, mais il se couvre rapidement d'hydrate de chaux ; il brûle dans l'air, à une température élevée, avec un vif éclat.

CHAUX.

$$CaO = 28 = 350.$$

794. Cette base est blanche, amorphe, infusible ; elle produit une lumière dont l'éclat est éblouissant dans la flamme du cha-

lumeau oxyhydrique (lumière Drummond). Sa densité est 2,3.

Plongée dans de l'eau à quatre ou cinq reprises, elle l'absorbe assez rapidement et assez énergiquement pour que la masse reste sèche. Bientôt on entend quelques craquements et l'on sent que la matière s'échauffe. Peu de temps après, elle se brise et se réduit en poudre en se gonflant considérablement et en dégageant des torrents de vapeur d'eau. La température atteint 300°, et l'on pourrait y enflammer de la poudre.

Il faut que la chaux soit de bonne qualité pour qu'elle produise ces effets; on dit alors que c'est de la chaux *grasse*, et qu'elle *foisonne* avec l'eau; l'hydrate pulvérulent, Ca O HO, qui a pris naissance, est connu sous le nom de *chaux éteinte*. En délayant cet hydrate dans l'eau, on obtient une bouillie qu'on appelle le *lait de chaux* et enfin, si l'on emploie de très-grandes quantités d'eau, il se produit une dissolution de chaux, nommée *l'eau de chaux*. Ce liquide est alcalin; il verdit le sirop de violette et il bleuit la couleur rouge du tournesol; il ne renferme que très-peu de chaux, car il faut 800 p. d'eau à 15° pour dissoudre 1 p. de chaux, et, chose assez rare, cette solubilité décroît avec la température : 1 p. de chaux exige environ 1200 p. d'eau bouillante pour se dissoudre.

La chaux se *délite* à l'air, c'est-à-dire y tombe peu à peu en poudre; cette poussière est un mélange d'hydrate et de carbonate de chaux. L'eau de chaux se recouvre à l'air d'une croûte blanchâtre d'hydrocarbonate de chaux, aussi doit-elle être conservée dans des flacons fermés.

Lorsque la chaux est souillée par des matières étrangères, elle ne foisonne pas avec l'eau; on dit alors qu'elle est *maigre*.

Préparation. — On a rarement besoin de chaux pure, et l'on se contente d'ordinaire de la chaux du commerce. Si l'on voulait en préparer, on calcinerait du marbre blanc, ou mieux de l'azotate de chaux purifié par plusieurs cristallisations.

La chaux peut contenir encore des chlorures solubles; on la lave tant que l'eau qu'on enlève, saturée par l'acide nitrique pur, donne un trouble par l'action du nitrate d'argent.

Usages. — La chaux sert à préparer la potasse, la soude, l'ammoniaque et le chlorure de chaux. On l'emploie dans la

fabrication du sucre pour déféquer les jus, dans la tannerie pour gonfler et épiler les peaux. Son principal usage est la fabrication des mortiers (801).

CARBONATE DE CHAUX.

$$CaO, CO^2 = 50 = 625.$$

795. Ce sel est décomposable par la chaleur; on facilite sa destruction en le mouillant avec de l'eau ou bien en le chauffant dans un courant de gaz inerte. Il est insoluble dans l'eau pure, mais soluble dans l'acide carbonique; cette dernière propriété rend compte de la présence du carbonate de chaux dans la plupart des eaux qui coulent à la surface du sol.

La quantité de carbonate contenue dans certaines sources est très-considérable, et comme l'acide carbonique se dégage dès que l'eau arrive à l'air, ce sel se dépose. Si l'on place dans ces eaux des objets quelconques, comme des œufs, des nids, des fruits, etc., ils se recouvrent au bout de quelques jours d'un enduit calcaire, et l'on dit alors que ces fontaines produisent des *pétrifications*. Les sources de Saint-Philippe en Toscane, de Saint-Allyre près de Clermont sont dans ce cas.

Cette circonstance est la cause des incrustations qu'on observe dans les tuyaux qui conduisent certaines eaux, l'eau d'Arcueil par exemple, ou dans les chaudières à vapeur (167).

Ces inconvénients sont légers si on les compare au rôle providenciel que joue cette propriété dans la nature. L'eau chargée de calcaire pénètre dans les végétaux et dans les animaux, et leur fournit cette matière nécessaire à leur développement.

Ce phénomène explique encore les *stalactites* et les *stalagmites* qu'on rencontre très-développées dans certaines grottes naturelles, et qu'on voit se former aux voûtes des chemins de fer et dans la grotte de la cascade du bois de Boulogne, par exemple.

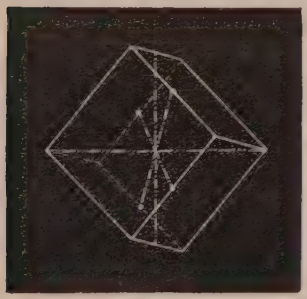
L'eau s'infiltre à travers les terres situées au-dessus de ces

cavités, suinte au sommet, et y forme des gouttes qui, restant suspendues, perdent leur acide carbonique et déposent du calcaire.

Il en résulte d'abord un léger bourrelet, puis un mamelon et à la longue un cône renversé : c'est la stalactite. Les gouttes d'eau qui tombent de ces points s'évaporent sur le sol de la grotte et élèvent, dans la même verticale, un autre cône, nommé la stalagmite, qui avec le temps peut rejoindre le cône supérieur de façon à ce qu'il en résulte une véritable colonne.

Nous rappellerons encore que ce sel entre dans la composition des os, qu'il constitue la coque des œufs, qu'il forme la partie minérale de la coquille des animaux peuplant les eaux.

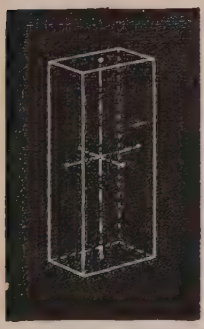
Le carbonate de chaux est un corps dimorphe (50).



(Fig. 290.)

796. **État naturel.** — Les minéralogistes en comptent plus de 150 variétés naturelles. Toutes peuvent se ramener aux deux types spéciaux dimorphiques, le spath d'Islande et l'aragonite.

Le spath a pour densité 2,7, il cristallise en rhomboèdres transparents dont l'angle est de 105°5 (*fig.* 290). L'aragonite a pour densité 2,9 ; elle cristallise dans le système du prisme droit à base rectangle (*fig.* 291).



(Fig. 291.)

On peut les obtenir à volonté : si l'on précipite à froid du carbonate de chaux par l'action du carbonate de soude sur un sel de chaux, le dépôt, amorphe d'abord, donne à la longue des cristaux rhomboédriques.

Si l'on opère dans des liqueurs chaudes, les cristaux ont la forme de l'aragonite, Enfin, l'aragonite chauffée vers le rouge,

se brise en une foule de feuillets rhomboédriques. Ces états sont très-probablement liés à la quantité de chaleur latente.

L'*onyx*, cette belle substance blanche, à demi translucide, avec laquelle on fabrique des objets d'art et d'ornement si recherchés aujourd'hui, est du carbonate de chaux.

La *craie* constitue une variété amorphe de ce sel, formée par l'accumulation des débris d'une immense quantité de petits animaux microscopiques à coquilles. On l'utilise, sous les noms de *blanc d'Espagne*, de *blanc de Meudon*, pour nettoyer les métaux, pour fabriquer l'eau de seltz, le verre et les chaux hydrauliques.

Le *marbre* est du carbonate de chaux cristallisé, à peu près pur quand il est blanc. Les marbres colorés doivent leurs teintes, souvent très-belles, à des oxydes divers. Une expérience de Hales montre que le marbre est le résultat de la fusion du carbonate de chaux à une température élevée sous l'influence d'une pression très-forte.

Hales calcina de la craie dans des tubes en fer scellés. Longtemps ils éclatèrent mais il parvint à mener l'expérience à bonne fin, et il trouva dans le fond des tubes une masse ayant toute l'apparence du marbre.

Que se passe-t-il dans ces conditions ? Le sel commence par dégager de l'acide carbonique ; mais ce gaz, ne pouvant sortir du tube, opère une pression énorme sur le carbonate de chaux non décomposé, pression qui en arrête la destruction, et qui permet au sel de fondre.

Enfin, la plus grande partie des terrains de sédiment est du carbonate de chaux plus ou moins pur qu'on nomme le *calcaire*, et qu'on emploie comme *pierre à chaux* et surtout comme *pierre à bâtir*. Il provient du carbonate de chaux dissous à la faveur de l'acide carbonique et du dépôt des coquillages qu'on y rencontre à l'état fossile.

Le sol de Paris est formé par du calcaire. On l'exploite à Montrouge et dans les environs ; les catacombes sont les carrières d'où nos pères le retiraient. Le tuffeau de la Touraine est aussi du calcaire.

SULFATE DE CHAUX.

$$CaO, SO^3 = 68 = 850.$$

797. La nature nous offre ce sel à deux états. Le premier est le sulfate anhydre ; il est tout à fait sans intérêt : on le connaît sous le nom d'*anhydrite*. Le second est le sulfate bihydraté ; c'est une substance des plus importantes, qu'on désigne par les noms de *gypse* ou de pierre à plâtre.

Cette dernière substance fait partie des terrains tertiaires ; elle est très-commune dans les buttes Montmartre, Chaumont et dans les autres collines qui avoisinent Paris.

Le gypse cristallise dans le cinquième système ; d'ordinaire il se rencontre en masses compactes formées de petits cristaux enchevêtrés, mais quelquefois il constitue des cristaux hémitropes, ayant l'aspect d'un fer de lance, ou formant des masses lenticulaires aplaties.

Ces cristaux sont formés de feuillets transparents très-minces, qu'on clive aisément avec un canif.

Quand on chauffe ces lames, elles s'exfolient en perdant de l'eau, et donnent de petits feuillets opaques.

Le sulfate de chaux est rayé par l'ongle.

La solubilité de ce sel dans l'eau est très-faible ; elle croît à peine avec la température, et elle présente un maximum à 35°. L'eau saturée en renferme 2 p. 1000 environ : cette faible proportion suffit pour communiquer des propriétés fâcheuses à l'eau, qui devient impropre au savonnage, à la cuisson des légumes (166), et qui forme dans les chaudières à vapeur des incrustations extrêmement dures. Cette dernière action est très-rapide, parce qu'au-dessus de 120° le gypse se change en sels moins hydratés, qui sont moins solubles que lui. Ces eaux, connues sous le nom d'*eaux séléniteuses*, peuvent être purifiées (167). Il est insoluble dans l'alcool.

Plâtre. — Le gypse perd son eau à une température supérieure à 130°, mais il faut distinguer deux cas : si la température de calcination n'a pas dépassé 160°, le sulfate anhydre reprend facilement l'eau qu'il a perdue tandis que

s'il a été chauffé au rouge, il a pris les propriétés de l'anhydrite et il est devenu incapable de s'hydrater.

Le produit de la calcination du gypse à une température basse constitue le plâtre. Cette matière, réduite en poudre fine et gâchée avec de l'eau, se combine à ce liquide, et se prend bientôt en une masse compacte de petits cristaux de gypse feutrés les uns dans les autres; la chaleur produite dans cette union est très-appréciable à la main. Puisque la matière produite est blanche et adhérente, on comprend que le plâtre serve à blanchir les murailles et à relier entre elles des briques, des carreaux et d'autres matériaux peu volumineux.

On utilise le plâtre en pâte épaisse pour faire des moulures et divers ornements dans l'intérieur des appartements. On l'emploie pour le moulage; à cet effet, on le gâche avec de l'eau de façon à en faire une bouillie claire, qu'on verse dans le moule; elle pénètre dans les plus légères cavités, et comme, au moment de la prise, une légère dilatation a lieu, tous les détails de l'objet sont reproduits.

Le plâtre est un excellent amendement pour les terres où l'on veut établir des prairies artificielles.

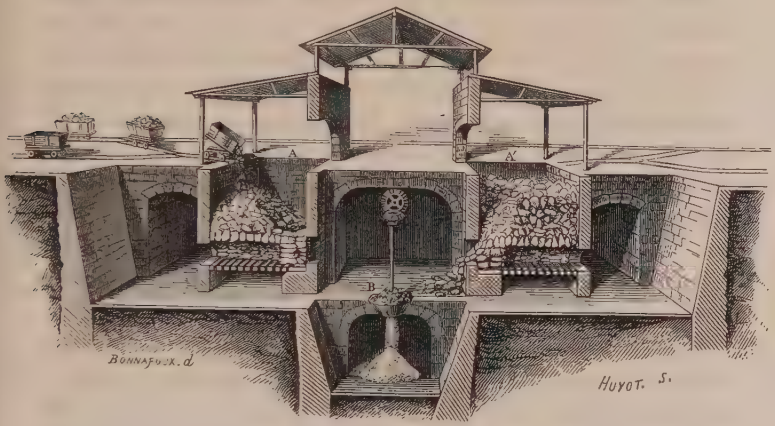
Cette application ne date que du siècle dernier. Franklin, voulant montrer toute l'efficacité de cette matière, écrivit avec de la poussière de plâtre : *Ceci a été plâtré*, sur un champ de luzerne qui était à la porte de Washington. La végétation fut beaucoup plus vigoureuse à tous les points où était tombé le plâtre, car on pouvait lire sur la prairie les caractères tracés par l'illustre savant.

Le plâtre doit être conservé à l'abri de l'humidité. Sans cette précaution, il prend peu à peu dans l'air l'eau qui détermine sa prise quand on le gâche, et il ne se solidifie plus lorsqu'on veut s'en servir; on dit alors qu'il est éventé.

Fabrication. — Le plus souvent les *fours à plâtre* sont très-grossiers. On se contente d'établir sous des hangars, des voûtes, avec de grosses pierres à plâtre qu'on charge ensuite de morceaux de plus en plus menus. On allume un feu de fagots, et on l'entretient pendant une journée environ. On démolit alors les tas, on sépare les morceaux qui sont trop

ou pas assez cuits, on broie les autres, on les crible et on les enferme dans des sacs.

Il existe à Vaujours, près de Paris, des fours à plâtre, beaucoup mieux disposés, dont nous allons donner une idée par le croquis suivant (*fig.* 292).



(Fig. 292.)

La pierre à plâtre arrive dans l'usine au moyen d'un petit chemin de fer; les vagons la versent directement dans les fours AA'. Le plâtre cuit est réduit en poudre immédiatement dans le moulin B.

Stuc. — Si l'on gâche du plâtre avec une dissolution de colle forte, la prise est lente, mais le produit est dur et peut acquérir un beau poli. En ajoutant à la pâte des oxydes étrangers convenablement choisis, on forme des matières ayant l'aspect des marbres, avec lesquelles on fabrique des piédestaux, des colonnes, etc., pour l'intérieur des appartements.

Plâtre aluné. — Cette matière, qui peut prendre également un beau poli, s'obtient par la cuisson d'un mélange d'alun et de pierre à plâtre.

Plâtre silicaté. — Le plâtre acquiert une grande dureté quand on l'imbibe d'une dissolution de silicate de potasse.

Phosphates de chaux. — On connaît la formule et quelques propriétés des deux phosphates de chaux les plus

importants (442). Le phosphate tribasique des os, $3\,CaO, PhO^5$, est soluble dans les acides les plus faibles; car un os enfermé pendant quelque temps dans une bouteille pleine d'eau de Seltz devient flexible et n'est plus constitué que par sa partie organique. Ce fait explique comment ce phosphate pénètre dans les végétaux, à la faveur de l'eau qui contient toujours de l'acide carbonique. Les céréales en renferment beaucoup, et c'est en grande partie avec ces aliments que ce sel pénètre dans l'organisme animal. Ce phosphate est par conséquent un engrais nécessaire; l'agriculteur a heureusement à sa disposition du phosphate de chaux naturel, les résidus de noir animal des raffineries, et du phosphate de chaux qui résulte de la fabrication de la gélatine par les os.

CHLORURE DE CHAUX. ESSAI CHLOROMÉTRIQUE.

798. Ce sel, dont nous avons fait connaître (381) les grands emplois, les avantages précieux sur le chlore libre, la réaction sur les acides et la préparation, est blanc et amorphe. Il est très-soluble dans l'eau froide; il se transforme dans l'eau chaude en chlorure et en chlorate,

$$3\,(CaO, ClO) = 2\,CaCl + CaO, ClO^5.$$

On fabrique aujourd'hui le chlorate de potasse en faisant agir du chlorure de potassium sur du chlorure de chaux transformé par la chaleur en chlorate de chaux.

799. **Chlorométrie.** — Ce produit, ressemblant à la chaux ou à toute autre poudre blanche et possédant une valeur en rapport avec la quantité de chlore qu'il dégage, on comprend tout l'intérêt qu'on a, dans le commerce, de savoir le titre en chlore des chlorures qu'on y rencontre : tel est le but de l'essai chlorométrique. Le procédé que l'on suit est dû à Gay-Lussac; il repose sur les principes suivants.

1° Le chlore libre en présence de l'eau transforme l'acide arsénieux en acide arsénique,

$$AsO^3 + 2\,Cl + 2\,HO = AsO^5 + 2\,HCl.$$

Le calcul montre que 1 litre (1,000 cent. cub.) de gaz chlore, mesuré à 0° et sous la pression de $0^{m}76$, oxyde $4^{gr},440$ d'acide arsénieux.

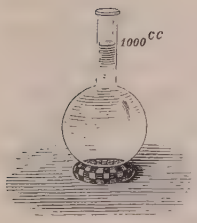
2° Le chlore décolore l'indigo; mais s'il est en présence d'un mélange d'acide arsénieux et d'indigo, il ne réagit sur ce dernier corps que lorsque l'oxydation du premier est complète.

Le titre d'un chlorure de chaux est le nombre de litres de gaz chloré dégagé par kilogramme.

On commence par préparer la liqueur *arsénieuse normale*, ou liqueur *chlorométrique*. A cet effet on dissout $4^{gr},440$ d'acide arsénieux dans 250 à 300 cent. cub. d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et l'on ajoute de l'eau à cette solution de manière à en former un litre exactement. Il est clair que chaque centimètre cube de cette liqueur absorbe 1 centimètre cube de chlore pour se transformer en acide arsénique.

D'autre part, on pèse 10 gr. du chlorure de chaux à essayer; on les broie à plusieurs reprises avec de l'eau dans un mortier; on décante la liqueur dans un ballon d'un litre, et l'on complète le volume d'un litre avec de l'eau (*fig.* 293).

On introduit avec une pipette (*fig.* 294) 10 cent. cub. de liqueur normale arsénieuse dans un vase à fond plat (*fig.* 295); on colore ce liquide avec quelques gouttes de sulfate d'indigo, et l'on y verse, en agitant le vase, la liqueur chlorée au moyen d'une burette (*fig.* 296). On s'arrête quand la décoloration a



(Fig. 293.)

(Fig. 294.)

(Fig. 295.)

(Fig. 296.)

lieu, et on lit la quantité de liqueur employée. Supposons qu'il en ait fallu 9 cent. cub., on recommence un deuxième essai de la même façon, sauf qu'il est préférable de ne pas mettre l'indigo de suite. Quand on a versé 8 cent. cub. de liqueur chlorée, on colore la liqueur avec le moins possible d'indigo, et l'on ajoute la liqueur chlorée lentement jusqu'à ce qu'une goutte fasse passer au jaune, d'une façon permanente, la teinte bleue du liquide arsénieux.

Supposons qu'on ait employé $8^{cc},9$, cela signifie, d'après ce que nous avons dit plus haut,

que les $8^{cc},9$ de liqueur chlorée ont dégagé	10^{cc} de gaz chlore,
ou que 1 centimètre cube a dégagé.	$\frac{10^{cc}}{8^{cc},9} = 1^{cc},12$ »,
ou que le litre fait avec les 10^{gr} de chlorure de chaux dégagera	1120^{cc} »
et par suite que 1 kilogramme de chlorure de chaux dégagera.	112 litres. »

On dit alors que le titre est de 112.

En résumé, pour avoir le titre, on divise 10 par le nombre de centimètres cubes employé, et l'on multiplie le résultat par 100.

CHLORURE DE CALCIUM.

$$CaCl = 55,5 = 693,75.$$

Le chlorure de calcium est un sel qui se prépare par l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de chaux. Il cristallise avec 6 équivalents d'eau ; cet hydrate produit un froid considérable en se dissolvant (731). Ce sel perd son eau quand on le chauffe, et il se change en une masse poreuse très-avide d'eau et déliquescente, qu'on emploie d'ordinaire pour dessécher les gaz. Chauffé plus fort, il fond si l'on élève assez rapidement la température ; sans cette dernière précaution, l'eau qu'il retient le décompose en chaux, qui reste, et en acide chlorhydrique, qui se dégage.

FLUORURE DE CALCIUM.

$$Ca\,Fl = 39 = 487{,}5.$$

Cette substance naturelle, connue sous le nom de *spath fluor*, sert à préparer l'acide fluorhydrique et les fluorures (431), et s'emploie comme fondant, ce qui lui a valu son nom.

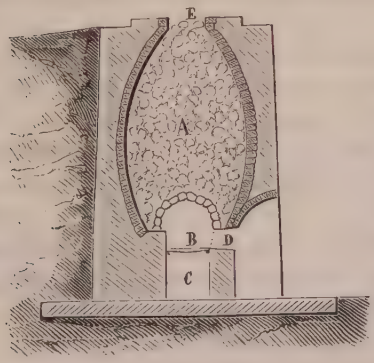
C'est une matière cristallisée en cubes très-bien déterminés et présentant de très-belles teintes jaunes ou violacées.

800. **Caractères des sels de chaux.** — Ils donnent avec les alcalis et les carbonates alcalins des précipités blancs de chaux ou de carbonate de chaux.

Ils se distinguent des sels de baryte et de strontiane, en ce qu'ils ne précipitent pas les sulfates solubles suffisamment étendus, et surtout en ce qu'ils donnent avec l'oxalate d'ammoniaque un précipité blanc soluble dans les acides minéraux mais *insoluble* dans l'acide acétique; les oxalates de baryte et de strontiane se dissolvent dans ce dernier acide. Enfin, ils colorent les flammes en jaune orangé.

CHAUX, MORTIERS.

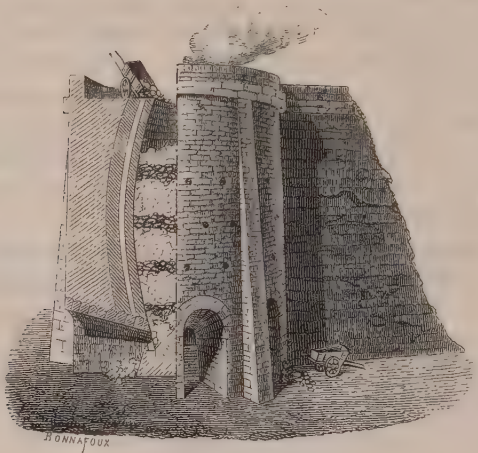
801. **Fabrication des chaux.** — La chaux nous est connue (794). On l'obtient par la calcination du carbonate de chaux naturel. Les *fours à chaux* sont intermittents ou continus. La première espèce, enfance de l'art, tend à être abandonnée. C'est une sorte de cuve ovoïde en briques réfractaires (*fig.* 297). On commence par faire une voûte avec de gros morceaux de calcaire; on la recouvre d'autres pierres à chaux, et l'on en remplit tout le four. On brûle sous la voûte de la tourbe ou d'autres combustibles de



(Fig. 297.)

basse qualité. Quand la cuisson est convenable, on laisse refroidir, on défourne, puis on recommence

Nous donnons ici le croquis d'un four *coulant* (*fig.* 298). La



(Fig. 298.)

fabrication est continue : on jette par la partie supérieure des couches alternatives de combustible et de pierre à chaux et l'on retire sans cesse la chaux par des ouvertures inférieures.

Quelquefois on n'introduit pas le combustible dans le four, et l'on chauffe la pierre à chaux par la flamme de foyers latéraux.

Les chaux se divisent en chaux *aériennes*, qui servent dans les constructions ordinaires à l'air, et en chaux *hydrauliques*, qui sont employées dans les constructions sous l'eau.

On nomme *mortiers* des mélanges de chaux et d'autres matières dont le but est de relier entre elles les pierres dans les constructions.

802. **Chaux, mortiers aériens.** — Le mortier employé dans les constructions aériennes, c'est-à-dire le mortier ordinaire, se fait avec de la chaux grasse, que l'on commence par éteindre (794), puis à laquelle on incorpore environ 3 ou 4 parties de sable. Placé entre des pierres, il durcit peu à peu, par suite

de la dessiccation de la chaux et de sa transformation en carbonate qui, en cristallisant, empâte les grains de sable et forme avec eux une masse adhérente à elle-même et aux pierres.

La chaux ne fait pas de combinaison chimique avec le sable, car si l'on traite un vieux mortier par l'acide chlorhydrique, on n'obtient pas de silice gélatineuse comme cela se produirait s'il s'était formé du silicate. Ces mortiers ne peuvent être employés sous l'eau, par ce qu'ils s'y délayent peu à peu.

803. **Chaux hydrauliques, ciments.** — Quand la chaux est maigre, elle se délite très-mal, ou même elle ne se délite pas dans l'eau : par suite elle donne un mauvais mortier aérien. Mais parmi les calcaires à chaux maigre il en est qui fournissent des chaux susceptibles de durcir sous l'eau par leur hydratation et de résister ensuite à l'action dissolvante de l'eau.

La composition de ces chaux, leur fabrication, la théorie de leur solidification sont dues surtout aux ingénieuses et patientes recherches d'un illustre ingénieur français, Vicat, qui vient de mourir, et l'on peut dire que de ses travaux est résultée une industrie des plus florissantes et des plus considérables.

Le sable siliceux, le quartz, l'oxyde de fer donnent des chaux maigres non hydrauliques tandis que la silice hydratée, le silex et la silice contenue dans les argiles, calcinées avec du calcaire, fournissent des chaux formant une pâte courte avec l'eau, faisant prise [1] et acquérant ensuite une dureté comparable à celle des calcaires les plus solides.

Les calcaires argileux sont les matières naturelles qui donnent les meilleures chaux hydrauliques. On peut distinguer :

1° Les *chaux moyennement hydrauliques*, renfermant environ 18 p. 100 d'argile. Elles font prise après quinze ou vingt jours d'immersion. Au bout d'un an leur dureté est à peu près celle du savon sec.

[1] On dit qu'une chaux fait prise lorsqu'elle ne s'écrase pas sous la pression du doigt agissant avec force sur elle.

2° Les *chaux hydrauliques* ordinaires, contenant à peu près 25 p. 100 d'argile. Elles font prise après six ou huit jours d'immersion. Au bout de six mois l'eau ne les attaque plus, et elles sont comme de la pierre tendre.

3° Les *chaux éminemment hydrauliques*, qui renferment à peu près 30 pour 100 d'argile. Elles prennent du deuxième au quatrième jour. Après un mois elles sont dures et insolubles dans l'eau ; au bout de six mois elles se brisent en éclats quand on les frappe.

4° Les *chaux limites* contenant 35 pour 100 d'argile. Elles ne s'éteignent plus du tout dans l'eau. Réduites en poudre et gâchées avec de l'eau elles font prise instantanément, mais au bout d'un jour elles se réduisent en bouillie.

5° Les *ciments*, qui renferment de 38 à 70 p. 100 d'argile. Les meilleurs sont ceux qui sont à la limite inférieure. Ils se comportent comme les *chaux limites* quand on les met avec l'eau, mais ils en diffèrent en ce qu'ils ne *lâchent jamais prise* et qu'ils restent durs comme la pierre.

Quand la quantité d'argile atteint 90 pour 100, on a une *pouzzolane* (803 bis).

Les ciments ont été obtenus pour la première fois à Londres, en 1796. Plus tard on a trouvé à Boulogne-sur-mer, à Vassy (Haute-Marne), à Pouilly (Côte-d'Or), des calcaires qui donnent par la calcination d'excellents ciments. On connaît ces produits sous le nom de *ciment romain*.

Ces faits parfaitement établis par Vicat le conduisirent à fabriquer de toutes pièces des chaux hydrauliques. On mêle sous des meules 1 p. d'argile et 4 p. de craie, on en fait une bouillie qu'on laisse sécher, puis on en forme des briquettes, qu'on calcine modérément.

Que se passe-t-il pendant la calcination? Vicat avait admis qu'il se formait un silicate double de chaux et d'alumine, qui plongé dans l'eau s'hydratait et donnait un silicate hydraté très-dur, insoluble dans l'eau et tout à fait inattaquable par ce liquide. MM. Rivot et Chatoney ont reconnu qu'il se produit non pas un silicate double dans cette circonstance, mais deux composés, un silicate et un aluminate de chaux ; le silicate aurait

pour formules $3\,CaO$, SiO^3. La solidification serait due à l'hydratation de ces sels, et la formule du silicate hydraté serait $3\,CaO, SiO^3 + 6\,HO$.

Quoi qu'il en soit, la silice et l'alumine entrent en combinaison. En effet, l'argile naturelle est insoluble dans l'acide chlorhydrique, tandis qu'après la calcination la matière est attaquée par cet acide; la silice se précipite en gelée, et l'alumine entre en dissolution.

803 bis. **Mortiers hydrauliques.** — Ce sont des mélanges de chaux avec certaines substances qui communiquent à cette chaux la propriété de durcir sous l'eau.

Les mortiers hydrauliques se font à la température ordinaire par le mélange des matières en proportion convenable. Les Romains avaient trouvé les substances actives dans les produits volcaniques très-communs aux environs de Pouzzoles; de là le nom de *pouzzolanes*, sous lequel on connaît les matières qui communiquent les propriétés hydrauliques à la chaux grasse. Les substances argileuses qui ont été calcinées, comme les débris de poteries, de briques, de tuiles, sont susceptibles d'agir comme pouzzolanes.

Pour reconnaître la puissance hydraulique d'une substance, on la plonge dans de l'eau de chaux. Si elle doit fonctionner comme pouzzolane, elle absorbera la chaux : la quantité de chaux consommée et la rapidité de l'absorption donneront la mesure de son activité.

La prise des mortiers hydrauliques doit être interprétée comme celle des chaux hydrauliques.

Les piles des ponts et les autres constructions hydrauliques reposent sur une fondation en matière hydraulique qu'on nomme le *béton*. On commence par faire une enceinte dans l'eau en enfonçant dans le sol des pieux très-rapprochés, et l'on jette dans cette enceinte du béton, c'est-à-dire un mélange de mortier hydraulique avec 2 ou 3 fois son volume de cailloux anguleux. Le produit s'agglomère et devient dur comme de la pierre.

L'eau de mer a une action destructive, malheureusement très-énergique, sur les matériaux hydrauliques, non-seule-

ment par suite du choc des vagues, mais surtout en raison des produits qu'elle tient en dissolution.

Le sel marin retarde la prise. Le chlorure de magnésium et le sulfate de magnésie détruisent le ciment, par suite de l'affinité des acides chlorhydrique et sulfurique pour la chaux. Enfin, l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique dissolvent la chaux.

Comme il existe des chlorures, de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique dans les eaux douces, il est probable que les fondations en béton n'y sont pas à l'abri de toute destruction.

On fabrique depuis ces derniers temps des matières nommées *ciments Portland*, qui paraissent avoir sur les ciments romains de très-grands avantages.

Ils ne font prise qu'en 20 à 30 minutes, ce qui les rend faciles à employer; leur dureté est supérieure à celle des meilleurs ciments à prise instantanée et ils paraissent résister à l'action de l'eau de mer.

Leur composition est sensiblement celle des chaux limites de Vicat; ils doivent leur qualité à une cuisson très-forte, qui est poussée même jusqu'à ce que la matière commence à se ramollir.

On les fabrique d'ordinaire avec des mélanges, en proportions convenables, d'argiles et de marnes; les argiles du bord de la mer sont très-bonnes, parce que la petite quantité de sel qu'elles renferment facilite la cuisson. On cuit la masse au *rouge blanc* dans un four à chaux ordinaire; on enlève les morceaux qui ne sont pas frittés, et on pulvérise ensuite les autres dans des moulins.

MAGNÉSIUM ET COMPOSÉS.

Nous avons vu (789) que le calcium avait des traits de ressemblance évidents avec le magnésium, le zinc, le manganèse et le fer. Nous devrions donc étudier ces quatre métaux; mais nous nous conformerons aux programmes, et après

avoir examiné le magnésium, nous nous occuperons de l'aluminium, du manganèse, du chrome et du fer, dont les sesquioxydes ont des analogies incontestables, puis du zinc, de nickel et du cobalt, qui se rattachent également à la série des métaux dont le fer est le plus important.

MAGNÉSIUM.

$$Mg = 12 = 150.$$

804. La découverte du magnésium métallique est due à M. Bussy, qui l'obtint par l'action du potassium sur le chlorure de magnésium,

$$K + MgCl = KCl + Mg.$$

MM. Deville et Caron ont perfectionné ce procédé, en substituant le sodium au potassium et en ajoutant du sel marin et du spath fluor qui servent de fondant. On jette dans un creuset en terre porté au rouge vif un mélange de

Chlorure de magnésium anhydre. . . .	6
Sodium en morceaux.	1
Chlorure de sodium.	1
Fluorure de calcium.	1

Il se produit une vive réaction; lorsqu'elle est terminée et que la masse est fondue, on retire du feu et l'on agite avec une tige de fer de manière à réunir à la surface les divers globules en un seul culot; on sépare ensuite la scorie, quand elle s'est solidifiée, en cassant le creuset.

Le magnésium est brillant, blanc comme l'argent. Sa densité est 1,75. Il fond vers 500°, et il se volatilise vers 1000°, ce qui permet de le distiller.

Le magnésium brûle au rouge, avec une flamme blanche, d'un éclat éblouissant parce que la magnésie qui se forme est un corps solide. Ce métal s'altère à peine dans l'air humide, mais il décompose l'eau bouillante.

MAGNÉSIE.

$$MgO = 20 = 250.$$

SYNONYME : Magnésie calcinée.

805. **Propriétés.** — Cette base, cette terre, comme disaient les anciens chimistes, est blanche et infusible. L'eau n'en dissout que des quantités extrêmement faibles; et cependant la solution verdit le sirop de violettes, ce qui prouve que c'est une base énergique. Elle forme des sels neutres au tournesol avec les acides les plus forts, et elle se dissout avec d'autant plus de rapidité dans l'eau et dans les acides qu'elle a été calcinée moins fortement. Cette dernière propriété ne doit pas être oubliée du pharmacien, et il faut que la magnésie qu'il livre comme contrepoison de l'acide arsénieux (503) ait été faiblement calcinée.

La magnésie forme avec l'eau un hydrate MgO, HO qu'on rencontre cristallisé dans la nature ; on le nomme la *brucite*.

Usages. — La magnésie est employée à petite dose contre les aigreurs d'estomac, à dose de 4 à 16 gr. comme purgatif, et à très-haute dose comme contrepoison de l'arsenic.

Préparation. — On l'obtient dans les pharmacies en calcinant la magnésie blanche pendant deux heures dans des pots en terre, à une température inférieure au rouge. Cet oxyde est très-léger, parce que la magnésie blanche est très-légère elle-même et qu'on ne la tasse pas avant de la calciner. Mais si l'on fait une pâte ferme avec de la magnésie blanche et un peu d'eau, qu'on sèche cette matière, et qu'on la calcine fortement dans un creuset après l'avoir comprimée, elle devient dense comme la *magnésie anglaise*.

La magnésie pure saturée par l'acide chlorhydrique étendu ne précipite pas à froid le bicarbonate de soude, tandis qu'elle donne un précipité quand elle est mélangée de chaux.

CARBONATES DE MAGNÉSIE.

Le carbonate neutre est une matière naturelle (giobertite), isomorphe avec le spath d'Islande. Elle est assez rare à l'état isolé, mais elle se rencontre fréquemment associée au carbonate de chaux; ce composé double porte le nom de *dolomie*.

806. **Magnésie blanche.** — On donne ce nom à un hydrocarbonate dont la formule est :

$$4\,MgO, HO\,3CO^2 + 3\,Aq.$$

Elle est insipide, inodore, insoluble dans l'eau; on reconnaît la présence de la chaux dans ce corps comme dans la magnésie calcinée.

Pour la préparer on mêle des dissolutions *chaudes* de sulfate de magnésie et de carbonate de soude. Le précipité gélatineux obtenu est lavé sur des toiles et séché à une basse température, ce qui donne une masse blanche, d'une légereté surprenante.

SULFATE DE MAGNÉSIE.

$$MgO, SO^3 + 7\,HO = 123 = 1537{,}5.$$

Synonymes : Sel de Sedlitz, sel d'Epsom.

807. Ce sel est blanc, très-amer; 100 parties d'eau dissolvent 26 parties de ce sel anhydre à 0° et 73 parties à 100°. Il cristallise, suivant la température, avec des quantités d'eau variables (725). Il fond au rouge, et il donne de la magnésie à une température plus élevée.

Ce sel est un purgatif; il se rencontre dans les eaux naturelles d'Epsom et de Pullna en Angleterre, de Sedlitz en Bohême.

On le prépare par l'évaporation de ces eaux, et surtout par l'action de l'acide sulfurique sur la dolomie. On filtre la liqueur et on l'évapore. La petite quantité de sulfate de chaux dissoute se précipite pendant l'évaporation, et le sulfate de magnésie cristallise par le refroidissement de la liqueur concentrée.

808. **État naturel des sels magnésiens.** — Le magnésium se rencontre à l'état de silicate et de carbonate dans certaines roches, à l'état de chlorure de magnésium et de sulfate de magnésie dans l'eau de certaines sources et dans l'eau de la mer.

On admet que le sulfate de magnésie résulte du passage de l'eau chargée de plâtre à travers des terrains renfermant du carbonate de magnésie. Le fait est très-probable, car on produit facilement ce sulfate en filtrant à plusieurs reprises une eau séléniteuse (166) sur du carbonate de magnésie. La formation du carbonate de magnésie dans le sol trouve à son tour son explication dans cet autre fait qu'on obtient des rhomboèdres de carbonate de magnésie identiques aux cristaux naturels en chauffant dans des tubes scellés du carbonate de chaux avec du sulfate de magnésie.

Phosphate ammoniaco-magnésien. $2\,(Mg\,O)\,Az\,H^4\,O,\,Ph\,O^5 + 12\,H\,O$. — Ce sel se trouve dans les céréales ; il forme souvent des calculs dans la vessie, et il se dépose dans les urines putréfiées. On l'utilise pour reconnaître et doser l'acide phosphorique et la magnésie.

Chlorure de magnésium. $Mg\,Cl$. — Ce sel est en lames micacées, qu'on doit conserver à l'abri de l'air, car il s'hydrate en présence de l'humidité ; il fournit dans ces conditions des cristaux du composé $Mg\,Cl + 5\,H\,O$.

Ce chlorure sert à préparer le magnésium.

Pour l'obtenir, on dissout la magnésie blanche dans l'acide chlorhydrique. On ajoute à la liqueur du sel ammoniac, et l'on calcine rapidement ; le sel ammoniac se vaporise et le chlorure de magnésium fond. Si l'on s'était contenté d'évaporer la solution, l'eau serait intervenue et aurait changé le chlorure en magnésie et en acide chlorhydrique.

809. **Caractères des sels de magnésie.** — Leur saveur est amère. Ils précipitent, comme les sels de baryte, de strontiane et de chaux, par la potasse, la soude et leurs carbonates neutres. Contrairement à eux, ils ne donnent rien avec le carbonate d'ammoniaque, et ils précipitent par l'ammoniaque. Dans ce dernier cas, la moitié seulement de la magnésie est mise en

liberté, le reste forme un sel double soluble ammoniacal; et même, si la liqueur a été mêlée à un excès de sel ammoniac, il ne se produit pas de précipité.

Les phosphates solubles donnent dans ces sels un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

Pour doser la magnésie, on verse du chlorhydrate d'ammoniaque puis de l'ammoniaque dans la liqueur; elle reste limpide. On ajoute alors du phosphate de soude. Il se forme, surtout par l'agitation, un précipité cristallin, qui augmente peu à peu. Après vingt-quatre heures, on recueille, on lave ce précipité et on le calcine; ce qui donne le phosphate $2\,Mg\,O, Ph\,O^5$.

ALUMINIUM ET COMPOSÉS.

ALUMINIUM MÉTALLIQUE.

$Al = 13{,}75 = 171{,}87.$

810. **Historique et fabrication.** — L'aluminium a été découvert par M. Wöhler, en 1827. Son procédé, appliqué plus tard au magnésium et à d'autres métaux, consiste dans la réduction du chlorure par le potassium ou le sodium. L'alumine n'est pas décomposée par la pile.

Toutefois l'aluminium n'ayant été obtenu qu'en poudre fine mêlée de sodium, on crut qu'il était éminemment altérable, jusqu'en 1854, où M. H. Sainte-Claire Deville, ayant préparé ce métal sur une échelle considérable, montra dans de remarquables travaux que non-seulement il ne décomposait pas l'eau, mais qu'il résistait, aussi bien que les métaux précieux, à l'action des agents atmosphériques.

Cet illustre savant poursuivit son œuvre avec activité : en 1855 des lingots d'aluminium figurèrent à l'Exposition universelle. En 1856 ses procédés métallurgiques pour la fabrication de l'aluminium et du sodium étaient assez parfaits pour qu'il pût établir une fabrication régulière de concert avec MM. Debray, Morin et Rousseau, et depuis cette époque l'affaire a pris, entre les mains de M. Morin, de tels dévelop-

pements qu'à Salindres près d'Alais, qu'à Nanterre près de Paris, deux usines fonctionnent avec plein succès. L'année passée elles ont produit 1200 kilogr. d'aluminium, ce qui suppose une préparation préalable de 3000 kilogr. de sodium. Ce dernier métal ne vaut plus que 10 fr., et le prix de l'aluminium vient d'être réduit à 110 fr. le kilogramme.

Le principe est toujours l'action du sodium sur le chlorure d'aluminium :

$$3\,Na + Al^2\,Cl^3 = Al^2 + 3\,Na\,Cl.$$

Mais comme ce chlorure est fort léger et éminemment altérable dans l'air humide, on lui substitue un chlorure double d'aluminium et de sodium, $Al^2\,Cl^3$, Na Cl, corps volatil au rouge et facilement fusible.

Le minerai est la *bauxite*, argile presque pure qu'on trouve auprès d'Alais. Chauffée au rouge avec du carbonate de soude, elle se change en aluminate de soude soluble, 3 Na O, 2 $Al^2\,O^3$, et en sesquioxyde de fer que l'eau laisse indissous.

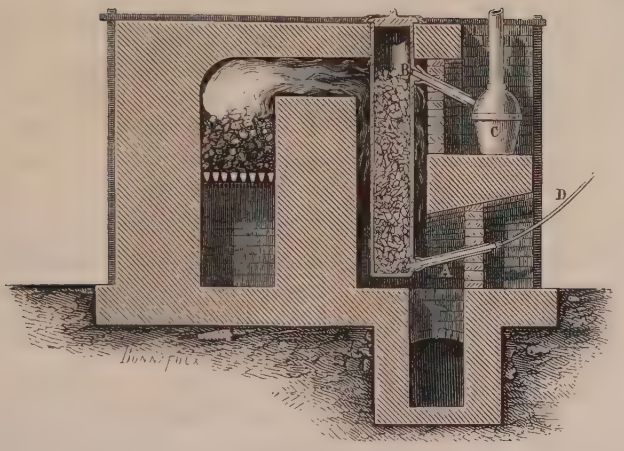
L'aluminate est traité par l'acide chlorhydrique,

$$3\,Na\,O, 2\,Al^2\,O^3 + 3\,H\,Cl = 3\,Na\,Cl + \underset{\text{insoluble.}}{2\,Al^2\,O^3} + 3\,HO$$

On décante le tiers de la liqueur, on évapore la masse qui reste, et on la calcine avec du charbon.

Ce mélange est placé dans un cylindre en terre A B (*fig.* 299) et porté au rouge dans un courant de chlore arrivant par le tube D ; le chlorure double distille, et se condense dans un vase latéral en terre C.

La réaction de ce sel sur le sodium s'opère dans un four à réverbère (760) dont la sole est légèrement inclinée. Il faut qu'à un moment donné l'on puisse empêcher la flamme de passer sur la sole ; à cet effet, on a pratiqué dans l'autel un conduit qu'on bouche à volonté par une plaque de tôle (registre), et l'on a établi de même un autre registre entre la voûte et l'autel.



(Fig. 299.)

On commence par porter le four au rouge, puis on intercepte la flamme. On jette alors sur la sole un mélange de

100 kilogr. chlorure double,
25 kilogr. sodium,
50 kilogr. cryolithe (fluorure double d'aluminium et de sodium, qui sert de fondant).

Une vive réaction se déclare; on rend le feu pour fondre la masse et rassembler l'aluminium. Ceci fait, on débouche une ouverture placée au fond du four : la scorie liquide s'écoule la première, puis vient l'aluminium, qui est presqu'entièrement réuni. On le refond ensuite.

Propriétés. C'est un métal blanc un peu bleuâtre, tenace, très-malléable et très-ductile, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. C'est le seul métal sonore; il est léger comme la porcelaine; sa densité est 2,56, ce qui revient à dire qu'un objet d'aluminium pèse quatre fois moins qu'un objet du même volume en argent. Il fond vers 700°.

Il est, comme l'argent, inaltérable en présence de l'air et de l'eau, au rouge le plus vif; il a sur lui l'avantage d'être inattaquable par l'acide sulfhydrique et l'acide nitrique; mais il possède l'inconvénient d'être rapidement dissous par l'a-

cide chlorhydrique même étendu et par toutes les solutions alcalines. Les alcalis fondus ne l'attaquent pas.

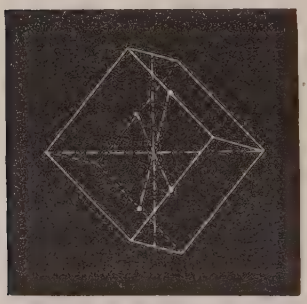
Il forme un bronze, dont on commence à utiliser la grande dureté et l'extrême malléabilité.

ALUMINE.

$$Al^2 O^3 = 51, 50 = 643, 75.$$

811. **Propriétés. État naturel. Préparation.** — C'est le seul oxyde connu de l'aluminium; on lui donne néanmoins la formule d'un sesquioxyde, parce qu'il est isomorphe avec le sesquioxyde de fer.

L'alumine artificielle est blanche, légère, sans odeur ni saveur. Elle happe à la langue, elle est insoluble dans l'eau. Elle ne fond pas dans nos fourneaux; M. Gaudin a montré qu'elle entrait en fusion dans le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Elle se dissout difficilement dans les acides.



(Fig. 300.)

On la rencontre dans la nature cristallisée en rhomboèdres (*fig.* 300). Pure et transparente, elle prend le nom de *corindon;* le *rubis*, le *saphir*, l'*améthyste* et la *topaze* orientale sont du corindon coloré par des traces d'oxydes étrangers, de chrome dans les deux premiers cas, de fer dans le dernier. La densité de ces pierres précieuses est de 4. Ce sont, après le bore et le diamant, les substances les plus dures qu'on connaisse. La potasse en fusion les attaque.

On utilise la dureté de l'alumine naturelle quand on se sert de l'*émeri*, mélange d'alumine et d'oxyde de fer, pour user le verre et polir les métaux; le *papier de verre* est du papier sur lequel on a fixé de l'émeri avec de la colle forte.

Pour préparer l'alumine anhydre on calcine fortement l'alun ammoniacal.

Ebelmen puis M. H. Sainte-Claire Deville ont reproduit des cristaux très-petits de ces pierres (693).

812. **Alumine hydratée.** — Ce corps se rencontre dans la nature; l'un de ces hydrates, le *diaspore*, doit son nom à la propriété qu'il possède de se réduire en poudre quand on le chauffe.

L'alumine hydratée artificielle forme une gelée dans l'eau; séchée elle se présente en flocons gélatineux, qui retiennent l'eau avec énergie, car il faut les calciner à une température très-élevée pour les rendre anhydres. Cette propriété se retrouve dans les argiles, et par suite dans la terre arable; elle est extrêmement précieuse, car elle permet à cette matière de garder de l'eau pendant des sécheresses très-prolongées.

L'alumine en gelée a pour les matières colorantes une affinité considérable. Si on l'agite avec une solution chaude de campêche, de cochenille, etc., elle se précipite colorée, et la liqueur après le dépôt se trouve tout à fait incolore.

L'opération réussit mieux encore si l'on précipite l'alumine de l'un de ses sels par un alcali en présence d'une infusion colorée. Ces mélanges d'alumine et de matières colorantes sont employés dans la peinture et dans l'impression sous le nom de *laques*. L'alumine hydratée diffère de l'alumine anhydre en ce qu'elle se dissout facilement dans les acides et dans la potasse ou la soude; l'ammoniaque en prend même de petites proportions. Néanmoins, elle ne s'unit pas aux acides carbonique et sulfhydrique.

Pour préparer l'alumine en gelée on verse de l'ammoniaque ou mieux un carbonate alcalin dans la solution d'un sel ammoniacal, tant qu'il se forme un précipité gélatineux. On le lave jusqu'à ce que l'eau cesse de couler alcaline.

813. **Spinelles.** — On trouve dans la nature des composés de l'alumine avec les oxydes de fer, de manganèse, de zinc et de magnésium, dont la formule générale est MO, Al^2O^3. Le plus important est le dernier, qu'on connaît sous les noms de rubis *balais* ou de rubis *spinelle*.

Ces corps cristallisent en octaèdres réguliers; ils ont été reproduits par Ebelmen. Nous verrons que les autres sesquioxydes peuvent donner des composés doubles analogues

(le minerai de chrome a pour formule $Fe\,O, Cr^2\,O^3$) et que les oxydes salins du fer, du manganèse et du chrome $Fe^3\,O^4$ — $Mn^3\,O^4$ — $Cr^3\,O^4$ peuvent être considérés comme des composés analogues, dont les formules sont $Fe\,O$, $Fe^2\,O^3$ — $Mn\,O$, $Mn^2\,O^3$ — $Cr\,O$, $Cr^2\,O^3$.

Ces corps portent le nom général de spinelles.

Chlorure d'aluminium. — Ce corps est solide, floconneux, il s'échauffe au contact de l'eau; par l'évaporation on obtient un résidu d'alumine, et l'acide chlorhydrique se dégage.

Nous avons fait connaître sa préparation (709, 5°) et la propriété qu'il possède de s'unir aux chlorures alcalins pour former des sortes de spinelles chlorés.

SULFATE D'ALUMINE ET ALUNS.

814. **Sulfate d'alumine.** — Le sulfate neutre, $Al^2\,O^3\,3\,SO^3 + 18\,H\,O$, est une masse blanche composée de petits cristaux nacrés, qu'on prépare par l'action de l'acide sulfurique à 52° sur des argiles aussi pures que possible. On tient en présence ces deux matières à une température de 70° durant quelques jours, et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant plusieurs mois dans un endroit chaud. On évapore la dissolution pour séparer la silice, on précipite le fer par un sulfure, et l'on évapore à sec.

On emploie quelquefois ce sel, comme l'alun, pour le mordançage des tissus; mais il est difficile de le débarrasser complétement de fer, et celui-ci modifie profondément les couleurs.

ALUNS.

815. **Aluns.** — Le sulfate d'alumine s'unit aux sulfates alcalins et à 24 équivalents d'eau pour former des sels doubles neutres, nommés *aluns*, qui cristallisent dans le système régulier et ordinairement en octaèdres. Plus tard, on a reconnu que les sesquioxydes de fer, de manganèse, de chrome avaient la propriété de donner des sels doubles tout à fait semblables par la forme, par la proportion d'eau de cristallisation et par

la constitution, et l'on a étendu le nom d'*alun* à tout sel dont la formule générale est :

$$MO, SO^3 + M,^2 O^3, 3(SO^3) + 24\,HO.$$

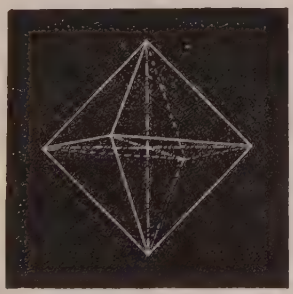
Alun de potasse et d'ammoniaque. — Le premier tend à disparaître de jour en jour et à être remplacé par le second, par suite de la rareté de la potasse et de l'abondance de l'ammoniaque.

L'alun de potasse a une saveur douce, puis astringente. 100 parties d'eau en dissolvent 3,3 parties à 0° et 357 parties à 100°.

Si on le chauffe il fond à 92°, puis il perd son eau. Pendant cette dessiccation la masse, d'abord liquide, s'épaissit peu à peu et se boursoufle de façon à former un champignon blanc et spongieux qui s'élève beaucoup au dessus du creuset (*fig.* 301). Cet alun déshydraté est employé, comme caustique, sous le nom d'*alun calciné*. L'alun chauffé au rouge se détruit en acide sulfureux et oxygène, qui se dégagent, et en un mélange d'alumine et de sulfate de potasse, qui restent dans le creuset.

La dissolution d'alun rougit légèrement le tournesol : évaporée elle fournit de beaux octaèdres réguliers (*fig.* 302).

(Fig. 301.)



(Fig. 302.)

Quand on la mêle à du carbonate de soude en faible proportion, il se précipite d'abord du sous-sulfate d'alumine, qui se redissout par l'agitation, et alors la liqueur, mise à cristalliser,

(Fig. 302.)

fournit des cubes ou des cubo-octaèdres (*fig.* 303). Cette propriété est très-importante, car elle donne de suite la preuve de la pureté de l'alun ; en effet, le carbonate de soude avant d'agir sur le sulfate d'alumine précipite les oxydes de fer, de sorte qu'on peut être certain que l'alun cubique ne renferme pas de fer, et des traces de ce métal ont une influence fâcheuse en teinture, parce qu'elles modifient les couleurs.

Fabrication des aluns. — Il existe à la Tolfa près de Rome et en Hongrie un minéral, nommé *l'alunite*, dont la formule est $KO, SO^3 + 3\,(Al^2O^3, SO^3) + 9\,HO$. On le calcine modérément : deux équivalents d'alumine se séparent ; on reprend la masse par l'eau, et on fait cristalliser. Cet alun est très-recherché, parce que l'oxyde de fer que renfermait l'alunite s'est précipité avec l'excès d'alumine ; il est même souvent coloré par l'oxyde de fer, mais comme cet oxyde est insoluble il ne gêne en rien.

En France, on fabrique les aluns de potasse et d'ammoniaque par les deux procédés suivants :

1° On prépare du sulfate d'alumine, et l'on traite la solution concentrée de ce sel (814) par du sulfate de potasse ou d'ammoniaque.

2° On trouve, en Picardie notamment, des schistes argileux et pyriteux, c'est-à-dire des silicates d'alumine mêlés de pyrites. On les grille ; il se produit du sulfate de fer et de l'acide sulfurique,

$$Fe\,S^2 + 7O = FeO, SO^3 + SO^3.$$

Ce dernier acide s'unit à de l'alumine, de sorte qu'en reprenant par l'eau l'on obtient une solution mixte des deux sulfates. On évapore : le sulfate de fer, peu soluble, cristallise d'abord, et il reste une liqueur épaisse de sulfate d'alumine, à laquelle on ajoute du sulfate de potasse ou d'ammoniaque ; il se dépose de l'alun, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Usages. — L'alun est employé en médecine comme astringent et comme caustique. On s'en sert dans l'industrie pour aluner le plâtre, apprêter les étoffes, clarifier les eaux, pour coller le papier, tanner les peaux et surtout pour *mordancer* les étoffes, c'est-à-dire pour fixer sur elles de l'alumine qui, par son avidité pour les matières colorantes (812), fait adhérer la couleur au tissu.

Outremer. — On connaît sous les noms d'*outremer* et de *lapis lazuli* une substance d'un bleu d'azur magnifique, qui nous vient de l'Orient. Elle est extrêmement rare, et par suite son prix est très-élevé.

L'analyse ayant montré que cette matière renferme de la silice, de l'alumine, du soufre et de la soude, on a cherché à la reproduire, et M. Guimet, de Lyon, est arrivé après de longs tâtonnements à préparer un outremer artificiel, qui ne peut pas rivaliser avec le lapis lazuli, mais qui est cependant très-beau et qui rend aujourd'hui de très-grands services à l'industrie.

Caractères des sels d'alumine. — Ils ont une saveur douce puis astringente. La potasse et la soude y donnent un précipité blanc d'alumine, soluble dans un excès de réactif. L'ammoniaque fournit le même précipité ; l'alumine est à peine soluble dans cet alcali, mais il vaut mieux cependant précipiter l'alumine par les carbonates alcalins (et surtout par le sulfhydrate d'ammoniaque s'il s'agit de doser cette base).

La gelée d'alumine précipitée par les corps précédents, calcinée avec de l'azotate de cobalt, forme un aluminate *bleu* de cobalt; la magnésie donne dans ces conditions une matière rose pâle.

815 bis. **Argiles.** — L'argile pure, *kaolin*, *terre à porcelaine*, est le silicate $Al^2 O^3$, $SiO^3 + 2\,HO$. Cette matière est blanche, douce au toucher, à peine fusible ; elle happe fortement à la langue, parce qu'en vertu de sa porosité elle absorbe l'eau. Elle est plastique, se laisse pétrir et façonner, mais elle se contracte et se fendille par la dessiccation. On en trouve des gisements excellents en Saxe et à Saint-Yrieix, près de Limoges; ces derniers sont utilisés pour fabriquer la porcelaine de

Sèvres. Les argiles ordinaires contiennent, outre les deux éléments du kaolin, des quantités variables d'alcalis, de chaux et surtout d'oxydes de manganèse et de fer qui les colorent.

L'origine de l'argile est le feldspath (759).

VERRES.

816. **Définition.** — Un verre, dans l'acception ordinaire du mot, est un silicate transparent, qui doit être à peu près inaltérable à l'air et à l'eau.

Les verres usités sont des silicates alcalins mêlés, suivant le but, à des silicates de chaux, de plomb, d'alumine et de fer.

Le travail du verre repose sur la propriété qu'il possède de ne pas se solidifier brusquement et de se maintenir quelque temps à l'état pâteux. On opère par soufflage et par moulage.

Propriétés. — La nature et la proportion des bases ont une grande influence sur sa fusibilité. Les alcalis sont les bases qui augmentent le plus la facilité de fusion; aussi, comme le combustible consommé représente la majeure partie de la valeur du verre, tend-on à forcer la dose de ces bases. Mais les verres deviennent alors attaquables par l'humidité, et l'on en trouve qui finissent par se recouvrir à la longue dans l'air d'efflorescences de carbonates alcalins.

L'oxyde de plomb augmente la fusibilité des verres; en même temps il leur donne de la dureté, de l'éclat et de la réfringence.

La chaux facilite aussi la fusion du silicate d'alumine quoique le silicate de chaux soit réfractaire comme le silicate d'alumine.

Action de la chaleur. — Le verre perd quelquefois sa transparence; on dit qu'il se dévitrifie. Ce fait arrive quand on le soumet pendant longtemps à l'action d'une haute température; le verre à bouteilles présente surtout cette propriété. Il devient moins fusible, et tout à fait opaque; il ressemble alors à de la porcelaine et on le connaît sous le non de *porcelaine de Réaumur*. Cette transformation est due à la

volatilisation d'une partie de la potasse ou de la soude, car, lorsque ce fait se produit pendant la fabrication, l'ouvrier rend au verre sa transparence en ajoutant de l'alcali dans le creuset. D'autres fois, la dévitrification est un phénomène analogue à la liquation des alliages. On aperçoit des points opaques au milieu de la masse transparente. L'analyse a montré à M. Leblanc que la partie transparente est plus alcaline que celle qui est devenue opaque par cristallisation.

Nécessité de refroidir lentement les objets en verre. — Le verre doit être recuit après sa fabrication, car s'il est refroidi brusquement il se trempe comme l'acier, et il devient extrêmement cassant. On le montre en laissant tomber dans l'eau froide des gouttes de verre fondu et en cassant ensuite la pointe de ces gouttes solidifiées brusquement; elles se réduisent immédiatement en poudre fine, avec une petite explosion. Ces gouttes se nomment *larmes bataviques*. La couche superficielle s'étant solidifiée brusquement, le retrait du verre n'a pas pu se déclarer, et les molécules intérieures ont gardé l'écartement qu'elles avaient à l'état liquide; alors dès que la résistance extérieure cesse en un point, cet équilibre instable se détruit, et la larme éclate.

L'oxygène et l'air sec n'ont pas d'action sur le verre. A la longue, l'air humide l'attaque sensiblement. Les anciennes vitres sont presque toujours troubles ou irisées; souvent elles s'exfolient et elles tombent en pellicules extrêmement minces colorées des nuances des bulles de savon. L'eau enlève les alcalis au verre, et prend à la longue une réaction alcaline; M. Pelouze a constaté que l'eau dissout des quantités notables de ces bases quand on la fait bouillir avec du verre pilé.

Le charbon attaque peu les verres calcaires et alcalins; cependant on peut obtenir des colorations jaunâtres en chauffant les verres ordinaires avec du charbon. Cet agent réagit facilement au contraire sur les verres à base de plomb; ce métal est mis à nu, et le verre devient noir.

On produit souvent, et malgré soi, ce phénomène dans les laboratoires quand on travaille des verres plombeux à la lampe d'émailleur; mais avec de l'adresse on peut faire dis-

paraître cette coloration en les réchauffant dans la flamme oxydante.

Les acides attaquent très-peu les bons verres à base de chaux ; mais l'acide sulfurique et même le tartre du vin réagissent sur les verres à bouteilles et surtout sur ceux qu'on a fabriqués avec les laitiers des hauts fourneaux.

Les lessives bouillantes attaquent notablement les verres et en dissolvent la silice.

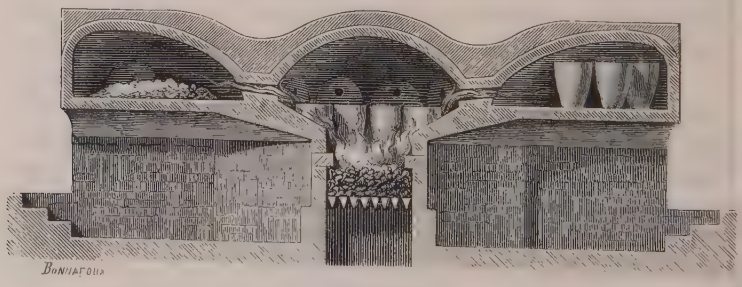
Analyse des verres. — Les alcalis caustiques ou carbonatés fondus employés en excès les changent complétement en silicates alcalins solubles dans l'eau.

L'acide fluorhydrique est l'agent qui attaque le mieux les verres, et l'on s'en sert, ainsi que des alcalis fondus, pour détruire les silicates, mettre en liberté la silice, et amener les verres dans un état convenable pour en faire l'analyse.

817. **Composition des principaux verres.** — 1° Le verre ordinaire français, qui sert à produire les vitres, les glaces et la verrerie commune est un silicate double de chaux et de soude.

On l'obtient en fondant 10 p. de sable bien blanc, 3 ou 4 p. de carbonate de soude sec et 4 p. de belle craie avec des débris de verre. M. Pelouze a permis de réaliser une très-grande économie en substituant au carbonate de soude un mélange de sulfate de soude et de charbon.

La fusion s'opère dans des creusets nommés *pots de verrier*, rangés sur des banquettes autour d'un foyer central. Le four est muni d'ouvertures placées devant les creusets, par lesquelles l'ouvrier pénètre pour puiser la matière (*fig.* 304).



(Fig. 304.)

La flamme, avant de se rendre dans la cheminée, passe dans des compartiments nommés les *arches*, où l'on *fritte* les matières avant de les placer dans les pots et où l'on *recuit* les objets fabriqués.

Le mélange fond peu à peu et se recouvre d'une sorte d'écume, qu'on nomme le *fiel* et que l'on enlève. Au bout de cinq à six heures l'affinage est terminé. Souvent le verre est coloré par du silicate de protoxyde de fer; on le blanchit en y ajoutant un peu de bioxyde de manganèse (savon des verriers). On admet généralement qu'il se forme dans ce cas des silicates de sesquioxyde de fer et de protoxyde de manganèse à peine colorés; un excès de bioxyde de manganèse donnerait au verre une teinte violette, qu'on trouve quelquefois dans certaines vitres.

Le verre est alors travaillé soit par soufflage, soit par moulage, soit plutôt par ces deux procédés entremêlés. L'outil principal est un long tube creux en fer, nommé la *canne* du verrier, avec lequel l'ouvrier *cueille* le verre dans le creuset et dans lequel il souffle pour gonfler le verre et lui donner la forme convenable.

Ces manipulations exigent une grande force de poignet et de souffle et beaucoup d'adresse; aussi cet art est-il très-difficile à apprendre, ce qui rend compte des encouragements donnés dans l'origine aux verriers, et de cette expression de *gentilshommes verriers* par laquelle on les désignait.

Les glaces s'obtiennent en coulant le verre fondu sur des tables en fonte bien planes et échauffées; on étend préalablement la pâte avec un rouleau de bronze. Le verre à glace de Saint-Gobain est composé de 75 p. de silice, de 16 p. de chaux et de 12 p. de soude.

2° **Verre de Bohême.** — C'est un silicate double de chaux et de potasse obtenu par le mélange de 11 p. de quartz, de 2 p. de chaux et de 6 p. de carbonate de potasse, matières qu'on a très-pures et à très-bon marché en Bohême ainsi que le bois. Sa blancheur très-grande tient à ces excellentes conditions et à ce fait que la potasse ne donne pas une teinte jaunâtre au verre comme la soude.

Le *crown-glass* est une sorte de verre de Bohême préparé avec les plus grands soins pour les instruments d'optique.

3° **Cristal.** — C'est un silicate double de potasse et de plomb préparé par la fusion de 3 p. de sable pur avec 2 p. de minium et 1 p. de carbonate de potasse. La fonte s'opère dans des creusets couverts dont l'ouverture est de côté, en dehors du foyer, afin de soustraire l'oxyde de plomb à l'action réductrice des gaz du fourneau.

On emploie le minium 2 PbO, PbO^2, plutôt que le protoxyde de plomb quoique ce soit ce dernier oxyde qui entre dans le silicate, en vue d'avoir un dégagement d'oxygène qui s'oppose également à l'action réductrice.

Le cristal est plus dense, plus limpide et plus réfringent que les autres verres. Aussi l'emploie-t-on pour les objets de choix.

Le *flint-glass* est du cristal plus plombeux qui sert en optique, associé au crown-glass, pour produire des verres achromatiques.

On exagère la proportion du plomb dans le *strass*, afin d'augmenter la réfringence ; il sert à imiter le diamant.

L'*émail*, ou cristal opaque, doit cette propriété au phosphate de chaux, et surtout à l'acide stannique qu'on introduit dans le creuset.

Verre à bouteilles. — C'est un silicate d'alumine et de fer contenant un peu d'alcalis, de chaux. Sa couleur est due à l'oxyde de fer. Il est très-fusible et altérable même par le tartre du vin (tartrate acide de potasse).

Verres colorés. — On ajoute dans le creuset un oxyde colorant, on brasse le mélange et on cueille le verre.

Pour obtenir des objets de diverses couleurs on plonge successivement une masse de cristal blanc chaude dans des verres colorés en fusion, puis on souffle et l'on travaille le tout. On soumet ensuite cet objet à la taille en le frottant contre des meules tournantes en fer; suivant qu'on use plus ou moins en certaines places on obtient à la surface tel ou tel des verres colorés superposés sur la masse primitive.

Verres filigranés. — On commence par préparer des ba-

guettes d'émaux ayant des couleurs diverses, puis on coule du cristal blanc à leur surface. Le tout se soude ; on étire en tournant sans cesse la masse encore pâteuse.

POTERIES.

818. Une poterie est un objet fait avec une matière argileuse ayant acquis de la consistance par la cuisson.

L'art de fabriquer les poteries est *l'art céramique ;* les pâtes employées dans cette fabrication sont dites les *pâtes céramiques.*

La base des poteries est l'argile ; elle donne en effet avec l'eau une pâte liante susceptible de se pétrir, de se façonner, de se travailler au tour, et de se tailler à l'aide d'outils tranchants quand elle est un peu sèche. Enfin elle devient très-dure par la cuisson.

Néanmoins, l'argile ne peut pas être employée seule, car elle éprouve du retrait sous l'influence du feu et même elle se fendille et se déforme. On lui ajoute alors des *substances dégraissantes* qui diminuent ce retrait et empêchent ce fendillement.

Cette matière dégraissante est de deux sortes Ou bien elle se vitrifie par la chaleur et alors elle communique à la poterie la propriété de se ramollir par la cuisson, et de se fondre à demi ; dans ce cas, la poterie est imperméable : telles sont les porcelaines et les grès. Ou bien la substance dégraissante ne fond pas, et alors la poterie conserve sa porosité ; telles sont les faïences et les poteries communes.

Il est clair que dans ce dernier cas, il faut recouvrir la poterie d'une matière fusible, si l'on veut qu'elle puisse garder les liquides. C'est ce vernis qu'on nomme la *couverte.* On lui donne de l'opacité quand la pâte est colorée et qu'on veut la cacher comme dans les faïences communes.

A la rigueur, la porcelaine et le grès n'auraient pas besoin de couverte. Cependant comme en raison de la demi-fusion que ces poteries éprouvent au feu leur surface serait rugueuse, on les recouvre d'une *couverte ou glaçure.*

POTERIES DEMI-VITRIFIÉES.

La glaçure doit être choisie de façon qu'elle contracte avec la pâte une *grande* adhérence et qu'elle soit plus fusible qu'elle, sinon elle pénètrerait dans la pâte dans le cas où elle se ramollirait. Ce vernis doit être dur; enfin il faut que sa dilatabilité soit à peu près celle de la pâte, sans quoi il se fendille et forme des *tressaillures*.

819. **Porcelaine.** — La découverte de la porcelaine paraît remonter en Chine à plus de 2,000 ans avant l'ère chrétienne; elle a été importée en Europe par les Portugais au commencement du seizième siècle.

La base de la porcelaine est le kaolin (815 bis). On le sépare du sable par la lévigation, puis on le mêle intimement aux matières dégraissantes par le piétinement d'un homme, opération qu'on nomme le *marchage*.

La pâte ordinaire de Sèvres est formée de :

Kaolin.	64
Sable quartzeux.	20
Sable feldspathique.	10
Craie.	6
	100

Cette pâte est abandonnée pendant plusieurs années dans des caves humides où elle subit une sorte de pourriture qui dégage des gaz et notamment de l'acide sulfhydrique, ce qui donne plus d'homogénéité au mélange.

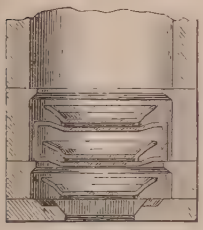
Façonnage. On la travaille ensuite par trois procédés.

1° *Tournage.* Le tour est un disque horizontal en bois, tournant autour d'un axe vertical, mis en mouvement par le pied de l'ouvrier. Celui-ci commence par une ébauche à la main, il laisse durcir un peu la pâte et il termine par le *tournassage*, opération qui consiste à travailler la pâte avec des outils, comme on travaille les métaux ou le bois sur le tour.

2° *Moulage.* C'est par ce procédé qu'on fait beaucoup d'objets, les assiettes par exemple. Le moule est en plâtre; l'ouvrier applique sur lui la pâte et fait marcher le tour; avec un

couteau en acier entaillé convenablement et placé à une hauteur déterminée il donne à l'assiette sa forme et il enlève l'excès de pâte. Si l'objet a dû se faire en plusieurs pièces on les réunit avec une bouillie claire, formée avec la pâte elle-même, qu'on nomme la *barbotine;* c'est ainsi que l'on soude les anses aux tasses.

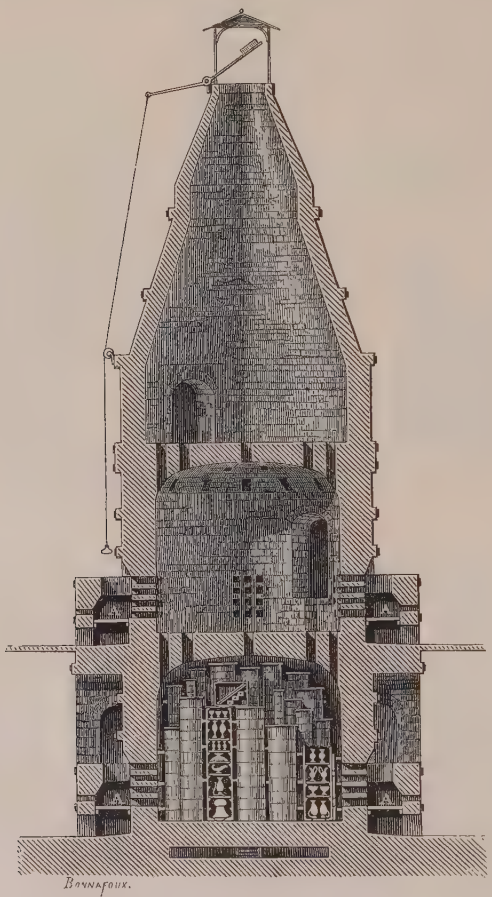
3° *Coulage.* On verse de la barbotine dans un moule poreux en plâtre qui absorbe une certaine quantité de l'eau et se revêt alors d'une couche de pâte; on décante le liquide restant et quand l'enduit fixé contre le moule a acquis une certaine dureté, on le retire. On fabrique par ce moyen des tasses minces comme des coquilles d'œufs.



(Fig. 305.)

Première cuisson. L'objet est soumis à une première cuisson qu'on appelle le *dégourdi*, dans l'étage supérieur du four à porcelaine. Les objets sont placés dans des étuis en terre réfractaire (*fig.* 305), nommés *casettes*, afin qu'ils ne soient point en contact avec les matières organiques et les cendres en suspension dans le four.

Les fours sont à deux ou trois étages; les étages inférieurs sont chauffés par des *alandiers* A, c'est-à-dire par des foyers extérieurs qui communiquent avec le four par des ouvertures pratiquées dans la paroi (*fig.* 306).



(Fig. 306.)

Le four fait l'office de cheminée. Le combustible est le bois ou la houille.

Cette première cuisson donne à la pâte une certaine con-

sistance, mais la matière reste poreuse, et happe à la langue. On plonge alors l'objet dans une bouillie claire faite avec de l'eau et de la pegmatite (mélange de feldspath et de quarz) et on le cuit au *grand feu*, c'est-à-dire dans les étages inférieurs dont la température varie entre 1500° et 1800°.

La porcelaine doit sa translucidité à la fusion du feldspath.

Le *vieux sèvres*, fabriqué avant la découverte des gisements de kaolin, n'avait pas pour base l'argile. La composition de la pâte était :

Sable de Fontainebleau.	60
Nitre.	22
Sel marin.	7,2
Alun.	3,6
Soude d'Alicante.	3,6
Gypse de Montmartre.	3,6
	100,0

C'est donc une espèce de *verre*. La couverte renferme du plomb introduit à l'état de litharge; c'est donc du *cristal*.

Décoration. — Les couleurs qu'on applique sur la porcelaine doivent avoir un aspect vitreux; on atteint ce but en leur ajoutant un fondant vitreux dont la fusibilité varie avec leur altérabilité. Leur dilatabilité doit être voisine de celle de la porcelaine; enfin elles doivent adhérer sans pénétrer dans l'intérieur de la pâte.

On les distingue en couleurs de *grand feu* qui résistent à la température des fours à porcelaine, et en couleurs *de moufle* qu'on applique sur la porcelaine fabriquée et qu'on cuit ensuite dans des moufles à une température plus basse. Les premières sont rares, il n'y a guère que les suivantes :

Bleu.	Oxyde de cobalt.
Brun.	Sesquioxyde de fer et de manganèse.
Jaune.	Oxyde de titane.
Vert.	Sesquioxyde de chrome.
Noir.	Oxyde d'uranium.

Grès. — Les grès sont formés d'argile et de quartz colorés par l'oxyde de fer. La matière dégraissante est surtout la

chaux. Le vernis s'obtient en jetant du sel marin humide dans le four. L'eau est décomposée; il en résulte du silicate alcalin qui s'unit au silicate d'alumine de la surface et donne un silicate double fusible.

POTERIES POREUSES.

820. Les *faïences* fines sont formées d'argile pure dégraissée par le quartz ; elles sont donc blanches. On les cuit deux fois. Après la première opération l'objet se nomme le *biscuit*. La couverte est un mélange de quartz, de carbonate alcalin et d'oxyde de plomb, qui, fondant dans la seconde cuisson, rend la pâte imperméable. Si l'argile renferme un peu de chaux on obtient la *terre de pipe*.

Les *faïences* communes contiennent de l'oxyde de fer qui colore la pâte ; alors la couverte doit être *opaque* : c'est un *émail* formé par l'acide stannique.

On fabrique en Angleterre, et dans les environs de Creil et de Montereau, une faïence fine nommée improprement *porcelaine opaque* parce que sa pâte est opaque ; dans la couverte de ces faïences l'oxyde de plomb est en grande partie remplacé par le borax.

Les faïences sont beaucoup moins dures que les porcelaines.

Elles s'attaquent facilement au couteau et par les acides. Le soufre, qui est dans les aliments, noircit les entailles qui sont faites dans la couverte par le couteau.

Les *poteries communes* se fabriquent avec des argiles marneuses contenant des oxydes métalliques, et notamment de l'oxyde de fer, qui les colorent fortement. Leur couverte est de l'argile mêlée de litharge. La température de cuisson est peu élevée. Ces objets résistent bien au feu, mais les acides les plus faibles, tels que le vinaigre, attaquent facilement la couverte plombeuse.

Les objets *en terre cuite*, tels que les briques, les pots à fleurs, les tuiles, sont des mélanges d'argiles ocreuses et de marne ; la matière dégraissante est le sable.

Les briques réfractaires les cornues, les creusets, qui doivent supporter de hautes températures, sont fabriqués avec des argiles ne renfermant ni oxyde de fer ni chaux en quantités notables ; la matière dégraissante est le quartz ou le ciment (débris de poteries pulvérisés).

MANGANÈSE, CHROME, FER.

Ces métaux se relient à l'aluminium par l'isomorphisme de leurs sesquioxydes, qui donnent des aluns avec les sulfates alcalins.

Ces trois métaux ont entre eux les analogies les plus étroites. Outre le caractère précédent, qui doit être placé au premier rang, il en est une foule d'autres tant physiques que chimiques. Nous dirons seulement qu'ils fondent avec peine dans les fourneaux ordinaires, qu'ils donnent des composés colorés et qu'ils ont des séries d'oxydes tout à fait parallèles, par la composition et par les propriétés. On connaît en effet :

	Manganèse.	Chrome.	Fer.	
Les protoxydes..	Mn O,	Cr O,	Fe O	isomorphes entr'eux ainsi qu'avec la magnésie et l'oxyde de zinc.
Les sesquioxydes.	Mn^2O^3,	Cr^2O^3,	Fe^2O^3,	isomorphes entr'eux et avec l'alumine.
Les oxydes salins.	Mn^3O^4,	Cr^3O^4,	Fe^3O^4	véritables spinelles dont la formule générale est MO, M^2O^3, cristallisés en octaèdres réguliers.
Un seul bioxyde.	MnO^2,			
Les acides.....	MnO^3,	CrO^3,	FeO^3.	
Les acides.....	Mn^2O^7,	Cr^2O^7.		

MANGANÈSE ET COMPOSÉS.

MANGANÈSE MÉTALLIQUE.

$$Mn = 27,5 = 343,75.$$

821. Ce métal est gris, dur, cassant, aussi peu fusible que le platine. Il s'oxyde facilement dans l'air et il décompose l'eau bouillante.

On le prépare en calcinant à un violent feu de forge dans

un creuset de chaux l'oxyde $Mn^3\ O^4$ avec une quantité de charbon un peu inférieure à celle que la théorie indique. L'oxyde en excès fournit une scorie de manganate de chaux qui recouvre le culot métallique.

OXYDES DE MANGANÈSE.

Nous venons de voir que la série des oxydes de ce métal est la plus régulière de toutes, car elle se compose

du protoxyde.	$Mn\ O$,
du sesquioxyde.	$Mn^2\ O^3$,
de l'oxyde salin.	$Mn^3\ O^4 = Mn\ O,\ Mn^2\ O^3$,
du bioxyde.	$Mn\ O^2$,
de l'acide manganique.	$Mn\ O^3$,
et de l'acide permanganique.	$Mn^2\ O^7$.

Un seul d'entre eux, le bioxyde, joue un rôle très important dans l'industrie et dans les laboratoires.

Protoxyde, Mn O. — On le prépare anhydre et amorphe par la réduction des autres oxydes dans un courant d'hydrogène. Il constitue une poudre verte qui cristallise en octaèdres réguliers d'un beau vert, quand on le porte au rouge dans un léger courant d'acide chlorhydrique. Ce corps prend feu au rouge et se transforme en oxyde $Mn^3\ O^4$. C'est une base qui s'unit à tous les acides pour former des sels bien définis ; on l'obtient à l'état d'hydrate en versant de la potasse dans un de ses sels. Le précipité est blanc, l'air le transforme rapidement en sesquioxyde brun.

Sesquioxyde, $Mn^2\ O^3$. — Cet oxyde, difficile à préparer, se rencontre dans la nature en cristaux anhydres (*braunite*) et en cristaux hydratés (*acerdèse*).

Il se dissout avec peine dans l'acide sulfurique concentré, et il donne un sulfate rouge de sang fort peu stable, susceptible de fournir un alun.

Oxyde salin, $Mn\ O, Mn^2\ O^3$. — On le trouve dans la nature en cristaux octaédriques à base carrée (*haussmanite*).

On se le procure en calcinant le bioxyde de manganèse

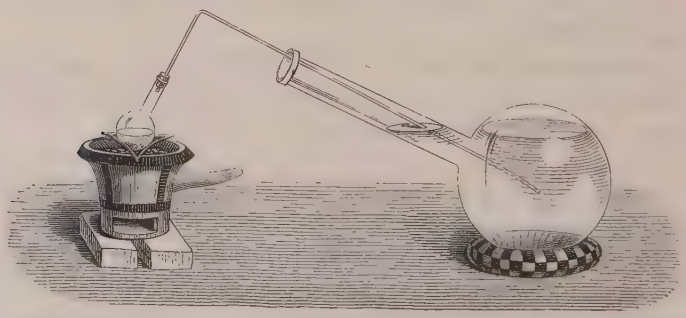
(121) ou en grillant les oxydes inférieurs. C'est une poudre rouge brun, ce que le fait appeler quelquefois l'oxyde *rouge* de manganèse.

822. **Bioxyde, MnO^2.** — Cette matière, assez abondante dans la nature, où elle est connue des minéralogistes sous le nom de *pyrolusite*, cristallise en prismes rhomboïdaux droits gris d'acier dont la poussière est noire. Elle est souvent mélangée de carbonate de chaux, de baryte, de silice, de sesquioxyde de fer ou de manganèse.

On s'en sert en verrerie (savon des verriers), pour préparer l'oxygène, pour oxyder les corps, pour obtenir les autres composés du manganèse. On en consomme d'énormes quantités pour préparer le chlore et les chlorures décolorants ; aussi a-t-on le plus grand intérêt à savoir la quantité de chlore qu'un oxyde commercial est susceptible de fournir, et c'est là le but de *l'essai de manganèse*.

Essai de manganèse. 1° *Dosage du chlore dégagé.* — Le calcul des équivalents montre que 3^{gr}, 98 de cet oxyde pur dégagent 1 litre de chlore mesuré à 0° et à 76^{cm}.

On prend un échantillon moyen du manganèse à essayer, on le pile avec soin et on en pèse 3^{gr}, 98. On les place dans un petit ballon de 50 à 60^{cc}, on y verse 25^{cc} d'acide chlorhydrique dissous et l'on ferme rapidement l'appareil avec un bouchon donnant passage à un long tube dont l'autre extrémité plonge au centre d'un matras à *long* et *large* col de 3/4 de litre environ (*fig.* 307).



(Fig. 307.)

Ce vase est rempli, presque jusqu'à la naissance du col, d'eau alcalisée par 10 à 15 gr. de potasse. On chauffe à peine le ballon; l'air de l'appareil se loge dans le dessus du matras et l'eau déplacée monte dans le col. Rien ne sort du vase si le ballon est bien choisi et si l'on ne porte à l'ébullition que lorsque tout le chlore s'est dégagé, ce qui a lieu vers 70° ou 80°. On fait alors bouillir pendant quelques instants pour chasser par la vapeur d'eau le chlore qui est dans l'atmosphère de l'appareil et l'on retire le tube très-brusquement, car sans cette précaution il est à craindre qu'il n'y ait *absorption*.

Le liquide alcalin est décanté dans un ballon jaugé; on l'amène au volume d'un litre en rinçant le matras avec de l'eau distillée et l'on détermine sa richesse en chlore au moyen de l'essai chlorométrique (799). Si le bioxyde était chimiquement pur le titre obtenu serait 100; par conséquent, si le titre est 60 ou 64, on en conclura que 100 kil. de ce manganèse dégagent la même quantité de chlore que 60 ou 64 kil. de bioxyde pur.

2° *Dosage de l'acide consommé.* — D'ordinaire on s'en tient là; mais deux manganèses peuvent avoir le même titre et exiger des quantités d'acide différentes, suivant que la gangue est siliceuse ou bien formée de chaux ou de baryte; par suite leur valeur peut être très-inégale.

Pour constater ce fait, on fait un essai dit *acidimétrique*, au moyen d'une solution titrée de carbonate de soude (762). A cet effet, on détermine le volume de cette solution qui est nécessaire pour saturer 25^{cc} de l'acide chlorhydrique employé; puis on étend d'eau la liqueur du petit ballon et l'on y verse peu à peu la solution alcaline titrée jusqu'à ce qu'il se produise un précipité persistant de carbonate de manganèse. La différence entre les deux volumes de liqueur alcaline indique la quantité d'acide consommé pour le dégagement du chlore.

823. **Manganates et permanganates. Caméléon minéral.** — Lorsqu'on chauffe au rouge sombre, à l'abri de l'air, des poids égaux environ de bioxyde de manganèse et de potasse,

on obtient un mélange de manganate de potasse et de sesquioxyde de manganèse :

$$3\,Mn\,O^2 + KO = KO, Mn\,O^3 + Mn^2\,O^3.$$

Si l'on opère à la même température, en présence de l'air, la production de manganate est beaucoup plus rapide et plus abondante :

$$Mn\,O^2 + KO + O = KO, Mn\,O^3.$$

Quelquefois on ajoute même du nitre.

Le manganate cristallise difficilement. Cependant la masse verte obtenue, macérée avec une petite quantité d'eau, donne une liqueur d'un vert foncé qui, soumise à l'évaporation dans le vide, fournit ce sel en petits cristaux verts.

L'acide manganique n'a pas été obtenu à l'état libre; lorsqu'on fait agir un acide non oxydable sur les manganates, ces sels se transforment en permanganates et en un sel de protoxyde de manganèse.

$$5\,(KO, Mn\,O^3) + 4\,(SO^3, HO) = 3\,(KO, SO^3) + 2\,(KO, Mn^2\,O^7) + Mn\,O, S\,O^3 + 4\,HO.$$

La réaction est attestée par un changement de coloration complet, car la liqueur devient rouge.

Cette transformation se passe même, quand on étend la liqueur verte avec de l'eau; on la voit passer par toutes les teintes intermédiaires entre le vert et le violet.

$$3\,(KO, Mn\,O^3) = Mn\,O^2 + 2\,KO + KO, Mn^2\,O^7.$$

Si l'eau est aérée son oxygène intervient et il ne se précipite pas de bioxyde.

Les manganates et les permanganates sont instables. La poussière et toutes les matières organiques les détruisent à ce point qu'on ne peut pas filtrer leurs dissolutions sur du papier; on est obligé de faire usage d'amiante.

L'acide sulfureux, l'acide phosphoreux décolorent ces composés en donnant du sulfate ou du phosphate de manganèse et de potasse.

824. **Acide permanganique.** — On peut préparer une solution de permanganate de potasse en faisant bouillir avec beaucoup d'eau (823) le produit de la calcination du bioxyde de manganèse avec la potasse. Mais on réussit beaucoup mieux si l'on substitue à l'eau pure de l'eau aiguisée d'acide acétique ou de l'eau dans laquelle arrive un courant d'acide carbonique. L'acide ajouté s'empare de la moitié de la potasse du manganate, et comme ce sel est fort peu stable dans ces conditions, il se dédouble en bioxyde qui se précipite, et en permanganate qui se dissout. En filtrant sur de l'amiante la liqueur concentrée, on obtient de longues aiguilles rouges brun, à reflet métallique, de permanganate qui sont isomorphes avec les cristaux de perchlorate de potasse.

Pour en retirer l'acide permanganique, on les traite par l'azotate d'argent. Il se précipite du permanganate d'argent; on le dissout dans l'eau bouillante et l'on verse dans la liqueur du chlorure de barium. On obtient du chlorure d'argent insoluble qu'on sépare au moyen du filtre et une dissolution de permanganate de baryte qu'on décompose par une quantité convenable d'acide sulfurique étendu.

Le permanganate de potasse est doué d'un pouvoir tinctorial incomparable, mais comme il est réduit par les matières organiques on ne peut l'employer dans la teinture. Cette propriété en fait, au contraire, un agent d'oxydation très-précieux et on l'emploie fréquemment dans les analyses : nous citerons le dosage du fer qui se trouve à l'état de sel de protoxyde, l'essai de nitre (770).

Si l'on verse de la potasse dans la solution rouge de ce sel elle verdit en se transformant en manganate; cette action est due aux substances oxydables, telles que les cyanures, les azotites, les matières organiques qu'amène la potasse; elles enlèvent un équivalent d'oxygène :

$$KO + KO, Mn^2O^7 = O + 2(KO, MnO^3).$$

Il est clair que cette liqueur verte peut de nouveau passer au violet, puis au rouge, au contact de l'eau pure ou acide, et l'on s'explique alors pourquoi l'on nomme *Caméléon mineral*

la masse calcinée de bioxyde de manganèse et de potasse.

825. **Caractères des sels de protoxyde de manganèse.** — Ils sont blancs, légèrement rosés. Avec la potasse on a un précipité blanc qui brunit à l'air. Avec l'ammoniaque le précipité se redissout d'abord, mais peu à peu la liqueur, abandonnée à l'air, laisse déposer le sesquioxyde brun. Comme les sels de magnésie, ils ne donnent pas de précipité par l'ammoniaque si la liqueur est acide ou si elle renferme un sel ammoniacal et qu'on opère à l'abri de l'air.

Ils ne précipitent pas par l'acide sulfhydrique, mais ils fournissent avec le sulfhydrate d'ammoniaque un précipité de sulfure de manganèse couleur de chair très-caractéristique.

Chauffés au rouge avec un fragment de potasse, ils donnent une matière verte soluble dans l'eau qui rougit au contact des acides.

Dans la flamme oxydante du chalumeau ils colorent le borax d'une belle teinte améthyste qui disparaît dans la flamme réductrice.

Nous avons vu (791) l'emploi que M. Kuhlmann a trouvé pour le chlorure de manganèse résidu de la fabrication du chlore. On peut se servir aussi de ce sel pour désinfecter les fosses d'aisance, ou les eaux du gaz,

$$\underset{}{\mathrm{Mn\,Cl}} + \mathrm{Az\,H^4\,S} = \underset{\text{insoluble.}}{\mathrm{Mn\,S}} + \mathrm{Az\,H^4\,Cl}.$$

CHROME ET COMPOSÉS.

CHROME MÉTALLIQUE.

$$\mathrm{Cr} = 26,28 = 328,50.$$

826. Ce métal a été découvert en 1797 par Vauquelin, qui le retira du chromate de plomb naturel nommé *plomb rouge de Sibérie*. Aujourd'hui son principal minerai est le spinelle $\mathrm{Fe\,O,\,Cr^2\,O^3}$ nommé le *fer chromé*.

C'est un métal gris, très-brillant, dont la dureté est très-grande et dont la densité est de 6. L'acide sulfurique et l'acide

azotique sont sans action sur lui, l'acide chlorhydrique le change lentement en protochlorure de chrome.

OXYDES DE CHROME.

La série d'oxydation est presque aussi complète que celle du manganèse. On connaît :

Le protoxyde	Cr O	correspondant à Mn O.
Le sesquioxyde. . . .	Cr^2O^3	— Mn^2O^3.
L'oxyde salin.	$Cr^3O^4 = Cr\,O, Cr^2O^3$	— Mn^3O^4.
L'acide chromique. .	$Cr\,O^3$	— $Mn\,O^3$.
L'acide perchromique.	Cr^2O^7	— Mn^2O^7.

Le bioxyde de chrome manque.

Le protoxyde de chrome anhydre est inconnu. A l'état hydraté il s'oxyde plus énergiquement encore que les protoxydes de manganèse et de fer; il passe alors à l'état d'oxyde salin.

Le protoxyde de chrome a été étudié par M. Peligot. Il est basique, il donne des sels difficiles à obtenir; le principal est l'acétate, qui s'obtient en beaux cristaux rouges quand on traite la solution du protochlorure CrCl par un acétate dissous.

L'oxyde Cr^3O^4 est à peine connu, ainsi que l'acide perchromique découvert par M. Barreswil en faisant agir le bioxyde d'hydrogène sur l'acide chromique. L'acide perchromique se dissout dans l'éther en lui communiquant une belle coloration bleue (172).

Les deux seuls composés importants sont le sesquioxyde de chrome et l'acide chromique.

SESQUIOXYDE DE CHROME.

$$Cr^2O^3 = 76,56 = 957.$$

827. Cet oxyde se présente généralement sous forme d'une belle poudre verte, mais on peut l'obtenir en cristaux rhomboédriques isomorphes avec ceux du corindon Al^2O^3 et du sesquioxyde de fer Fe^2O^3.

Il est insoluble dans l'eau et dans les alcalis; il se dissout bien dans les acides quand il a été préparé à une basse température, mais si l'on chauffe plus fortement, il devient subitement incandescent (comme le sesquioxyde de fer), et il a perdu dès lors la propriété de se dissoudre dans les acides. Ce corps est indécomposable par la chaleur et par l'hydrogène; le charbon le réduit.

On l'obtient toujours par la décomposition de l'acide chromique,

$$2\ CrO^3 \text{ ou } Cr^2O^6 = Cr^2O^3 + O^3,$$

Quand on veut le préparer très-pur on calcine le chromate Hg^2O, CrO^3. D'ordinaire on le fabrique en chauffant dans un creuset le bichromate de potasse avec du soufre,

$$KO, 2CrO^3 + S = KO, SO^3 + Cr^2O^3,$$

Le produit de la calcination est lavé à l'eau bouillante pour dissoudre le sulfate.

Enfin, on l'obtient en beaux cristaux rhomboédriques verts en faisant passer lentement des vapeurs d'acide chlorochromique (829) dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif.

Il donne aux fondants une belle teinte verte, très-précieuse pour les peintres sur porcelaine parce qu'elle résiste au grand feu.

Caractères des sels de sesquioxyde de chrome. — Lorsqu'on traite un sel de sesquioxyde de chrome par un alcali, on obtient un précipité vert de sesquioxyde, hydraté. Cet hydrate, soluble à froid dans un excès de potasse, se précipite par l'ébullition.

Le sesquioxyde de chrome paraît susceptible d'exister sous deux modifications isomériques, car il forme avec chaque acide deux sels, l'un violet, l'autre vert.

Les premiers sels s'obtiennent à une basse température; l'ébullition les transforme dans les autres. L'hydrate précipité par les alcalis, dans l'une et l'autre série, est gris verdâtre et semble identique; cependant les sels violets fournissent avec l'ammoniaque un hydrate qui se dissout dans un excès

de cet alcali en se colorant en rouge rubis, tandis que l'hydrate retiré des sels verts est dépourvu de cette propriété.

Vert-Guignet. — M. Guignet a obtenu dans ces derniers temps un hydrate d'un très-beau vert, Cr^2O^3, 2 HO, qui a pris place dans l'industrie sous le nom de *vert émeraude* ou de vert *Guignet*. Cette matière est très-stable, elle reste verte à la lumière, elle se dissout facilement dans les acides, elle est d'une innocuité complète. On la fabrique en chauffant au rouge sombre 1 p. bichromate de potasse et 3 p. acide borique. Il se forme un borate de potasse et de chrome qu'on jette dans de l'eau. Ce sel est détruit en acide borique et en borate alcalin qui se dissolvent et en hydrate d'oxyde de chrome qui se précipite.

ALUN DE CHROME.

$$KO, SO^3 + Cr^2O^3, 3SO^3 + 24HO.$$

C'est le principal sel de sesquioxyde de chrome. Il se présente en beaux cristaux octaédriques d'un violet si foncé qu'ils paraissent noirs. Ces cristaux nourris dans leur eau mère acquièrent facilement un volume considérable. La dissolution de ce sel est violette, elle passe à la modification verte quand on la chauffe, et alors elle est devenue incapable de reproduire les cristaux.

Pour obtenir cet alun on dissout à chaud 150 grammes de bichromate de potasse dans un litre d'eau, on ajoute 250 grammes d'acide sulfurique et on laisse refroidir. On place la capsule de porcelaine où l'on a fait cette opération dans une grande terrine pleine d'eau froide et l'on y verse très-lentement, 60 grammes d'alcool. Le lendemain, on trouve le vase recouvert d'une grande quantité d'octaèdres réguliers très-nets.

ACIDE CHROMIQUE.

$$CrO^3 = 50,28 = 628,50.$$

828. Ce corps forme des prismes d'un très-beau rouge

doués d'une saveur amère. Il est déliquescent, il a un pouvoir colorant très-considérable et il teint la peau en jaune. Il noircit quand on le chauffe, puis il se décompose en oxygène et en sesquioxyde,

$$2\ CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3.$$

Cette réaction se produit sous les plus légères influences, de sorte que l'acide chromique est un corps très-oxydant. L'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, l'acide chlorhydrique sont attaqués par lui. L'alcool prend feu quand on le jette dans un vase renfermant de l'acide chromique sec. Ce composé ne peut être filtré sur du papier.

Pour préparer l'acide chromique on sature de l'eau à 50° environ par du bichromate de potasse et l'on verse dans ce liquide une fois et demie son volume d'acide sulfurique. La liqueur s'échauffe considérablement et dépose des cristaux rouge cramoisi. Après le refroidissement, la liqueur est prise en masse, on la jette sur un entonnoir bouché avec de l'amiante, et quand le produit est bien égoutté on le dispose en petits trochisques sur des briques pour faire imbiber l'acide sulfurique. En général, on s'en tient là, mais on pourrait obtenir cet acide à l'état de pureté en précipitant l'acide sulfurique au moyen du chromate de baryte.

Chromates. — L'acide chromique s'unit aux alcalis pour former deux séries de sels : les chromates neutres, qui sont jaunes, dont la formule générale est MO, CrO^3 et les bichromates $MO, 2\,CrO^3$ qui sont rouges. Les chromates alcalins sont solubles ; les seuls importants sont ceux de potasse ; comme le bichromate est le point de départ de tous les composés du chrome, nous allons faire connaître sa préparation.

On pulvérise le fer chromé FeO, Cr^2O^3 et on le calcine dans un creuset avec le double de son poids de nitre. Il se forme du peroxyde de fer, du chromate neutre de potasse et un peu de silicate et d'aluminate de potasse provenant des impuretés du minerai. On traite la masse calcinée par de l'eau acidulée par l'acide acétique ou par l'acide azotique. Le chromate neutre est changé en bichromate, la silice et l'alumine

sont précipitées. On s'arrête quand la liqueur a passé du jaune à l'orangé, afin de ne pas rendre l'acide chromique libre; on filtre, puis on fait cristalliser.

Le bichromate est un beau sel orangé, anhydre, dont l'étude des composés chromiques nous a fait connaître les propriétés les plus saillantes.

Il précipite les sels de plomb en jaune et donne dans ces conditions un sel très-utilisé dans la peinture, sous le nom de *jaune de chrome*. Traité par la potasse il jaunit en donnant le chromate K O, $Cr O^3$, sel jaune citron dont les cristaux sont isomorphes avec ceux de sulfate de potasse. L'eau dissout la moitié de son poids de ce dernier sel à froid et beaucoup plus à chaud; son pouvoir colorant est considérable.

Lorsqu'on porte à l'ébullition une dissolution de bichromate avec de l'acide chlorhydrique, il se dépose par le refroidissement de beaux prismes rouges allongés de bichromate de chlorure de potassium :

$$K O, 2 Cr O^3 + H Cl = K Cl, 2 Cr O^3 + H O.$$

Si l'on faisait bouillir le bichromate avec un très-grand excès d'acide chlorhydrique on obtiendrait du sesquichlorure de chrome :

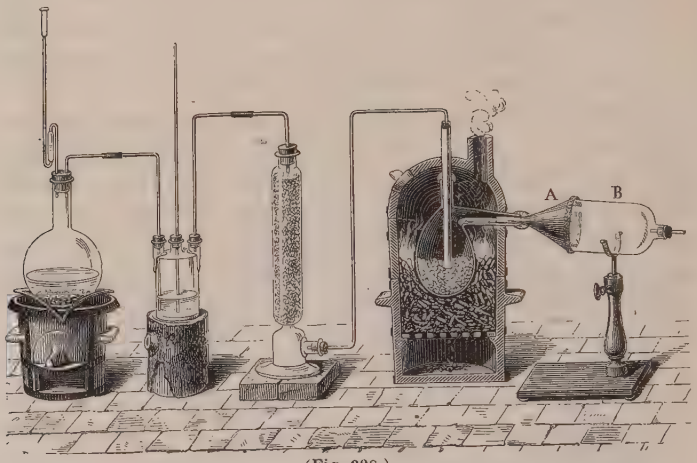
$$K Cl, 2 Cr O^3 + 6 H Cl = 6 H O + K Cl + Cl^3 + Cr^2 Cl^3.$$

Caractères. — Les chromates neutres sont caractérisés par ce fait qu'ils rougissent au contact des acides, tandis que les bichromates jaunissent en présence des bases. Les chromates précipitent en jaune par les sels de plomb, en rouge par les sels d'argent.

829. **Chlorures de chrome.** — Il existe deux chlorures, Cr Cl et $Cr^2 Cl^3$.

Le sesquichlorure est en écailles superbes, couleur fleur de pêcher, tout à fait insolubles dans l'eau, mais se dissolvant dans ce liquide quand on y ajoute une trace de pro-

tochlorure. On l'obtient comme le chlorure d'aluminium (*fig.* 308).



(Fig. 308.)

Le protochlorure a été découvert par M. Peligot en chauffant au rouge sombre le chlorure précédent dans un courant d'hydrogène sec.

Acide chlorochromique. — M. Dumas a découvert un composé très-intéressant type de toute une classe de corps, nommé l'acide chlorochromique parce que sa formule CrO^2Cl permet de le considérer comme de l'acide chromique dans lequel un des équivalents d'oxygène a été remplacé par un équivalent de chlore.

C'est un liquide rouge très-foncé, qui s'obtient en distillant avec 30 parties d'acide sulfurique un mélange fondu de 17 parties de bichromate de potasse et de 10 parties de sel.

Ce corps, décomposable par l'eau,

$$CrO^2Cl + HO = CrO^3 + HCl,$$

sert à préparer le sesquioxyde de chrome anhydre.

FER ET COMPOSÉS.

FER MÉTALLIQUE.

Fe = 28 = 350.

830. **Propriétés physiques.** — Le fer du commerce contient toujours de petites quantités de carbone et de silicium. Souvent il renferme aussi des traces d'arsenic, de soufre, de phosphore qui suffisent pour altérer sa ténacité et sa malléabilité et lui communiquer par suite de fâcheuses propriétés. Le fer ne fond que vers 1500 à 1600°; aussi ne peut-on pas l'obtenir économiquement par voie de fusion, mais heureusement, il jouit de la curieuse et précieuse propriété de se souder à lui-même à une température inférieure à celle de la fusion, température qu'on nomme le *blanc soudant*. Pour souder deux barreaux de fer, on les chauffe à cette température, on les rapproche et l'on frappe les points en contact après avoir eu soin de les saupoudrer de sable. Il en résulte un silicate de fer qui fond, de sorte que les parties à souder se trouvent parfaitement décapées, ce qui permet à l'unior de s'opérer. On utilise également cette propriété pour obtenir le fer; en effet, ce métal s'obtient d'abord sous forme d'une véritable éponge qu'on agrége, qu'on soude à elle-même par le forgeage et le laminage à chaud.

Lorsque le fer est de bonne qualité il présente une structure nerveuse très-recherchée parce qu'elle indique une très-grande ténacité; s'il est de mauvaise qualité il forme une masse grenue qui résiste beaucoup moins à la rupture et qui se casse quand on le forge à chaud. Malheureusement, le fer nerveux, abandonné à lui-même, passe du premier état au second; par suite, sa ténacité diminue d'une façon considérable, et c'est à cette fâcheuse modification qu'il faut attribuer la rupture des ponts en fils de fer, etc. Cette transformation s'accélère quand le fer est soumis à des vibrations. On lui rend sa structure fibreuse et partant sa ténacité en le soumettant

au martelage à chaud; aussi reforge-t-on souvent les essieux des locomotives, afin de combattre la diminution de ténacité qui résulte du retour du fer à l'état cristallisé sous l'influence des vibrations rapides auxquelles ils sont soumis.

Le fer ordinaire est gris, d'une densité égale à 7, 7; quand il est pur, il est d'un blanc argentin et sa densité s'élève à 7, 8.

Ce métal est celui qui possède au plus haut degré les propriétés magnétiques. S'il est pur il s'aimante instantanément, et il perd son aimantation aussitôt que la source magnétique est supprimée. Le carbone ralentit cette action; c'est pourquoi le fer pur est très-recherché maintenant pour la fabrication des électro-aimants qui sont employés pour les télégraphes électriques. Ce métal perd au rouge les propriétés magnétiques.

831. **Propriétés chimiques.** — L'action de l'air sec, de l'air humide, de l'eau pure, de l'eau alcaline, de l'eau acidulée et de l'acide azotique a été étudiée avec détail dans les paragraphes 678, 679 et 212.

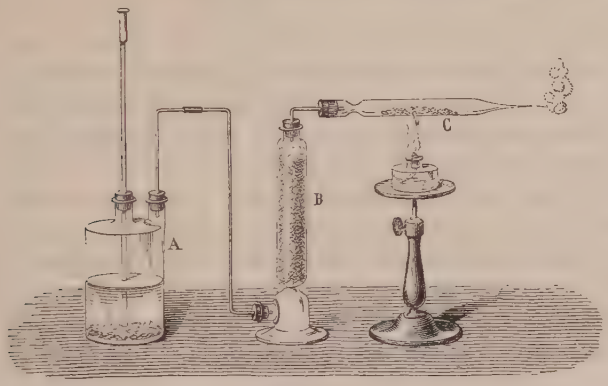
Nous dirons seulement que le fer se rouille à froid dans l'air humide, par suite de la formation du sesquioxyde de fer; que, porté au rouge, il brûle à l'air en donnant l'oxyde $Fe^3 O^4$, et que c'est cet oxyde (battitures de fer) qui s'élance de toutes parts en aigrettes de feu quand le forgeron bat le fer chaud; que le fer en poudre fine réduit par l'hydrogène est *pyrophorique;* qu'il décompose au rouge sombre (141) la vapeur d'eau; qu'au contact des acides chlorhydrique et sulfurique étendus il se change, avec dégagement d'hydrogène, en chlorure ou en sulfate; et enfin qu'il est à peine attaqué par les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique concentrés, car on prépare ces corps dans des vases en fonte.

Ce métal s'unit à tous les métalloïdes. Il acquiert des propriétés très-remarquables et extrêmement précieuses par son union avec des petites quantités de carbone et de silicium et il constitue les *fontes et les aciers.*

Préparation du fer pur. — On réduit par l'hydrogène le sesquioxyde ou le sesquichlorure de fer pur. Il est plus fa-

cile de purifier le chlorure de fer parce qu'il est volatil, et que les chlorures des métaux, avec lesquels le fer se trouve mélangé, ne sont pas volatils, ou ont une volatilité bien différente. Le chlorure est placé à l'entrée d'un tube de porcelaine et chauffé au-dessous de 300°; il se volatilise dans l'hydrogène, mais il est réduit dans les parties suivantes du tube si l'on a soin de les porter au rouge vif. Dans ces conditions on l'obtient en octaèdres brillants.

La réduction de l'oxyde par l'hydrogène peut s'opérer dans un tube de verre (*fig.* 309), mais le métal est pyrophorique



(Fig. 309.)

et se conserve à cet état pendant un temps indéfini si on ferme le tube à la lampe dans le courant d'hydrogène. L'expérience réussit à coup sûr si l'on emploie de l'oxyde de fer très-divisé, obtenu par précipitation dans des liqueurs étendues, puis séché à une basse température. Le fer, réduit de son sesquioxyde par l'hydrogène, est très-employé maintenant comme médicament. On le prépare en pharmacie dans des tubes en fer; il ne faut pas trop chauffer parce que le fer s'agrégerait et serait difficilement attaqué par les acides de l'estomac; il faut élever assez la température, sans quoi le métal serait très-oxydable et se conserverait difficilement.

OXYDES DE FER.

Nous connaissons la série de ses oxydes :

Le protoxyde	Fe O.
Le sesquioxyde (fer oligiste naturel).	$Fe^2 O^3$.
L'oxyde salin (pierre d'aimant naturelle).	$Fe^3 O^4$.
L'acide ferrique.	$Fe O^3$.

PROTOXYDE DE FER

$$Fe O = 36 = 450.$$

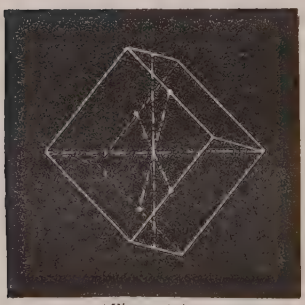
832. Lorsqu'on verse de la potasse ou de la soude dans la solution d'un sel de protoxyde de fer, il se forme un précipité blanc de protoxyde hydraté qui se suroxyde aussitôt; il devient vert, puis brun noirâtre, enfin il prend la couleur ocreuse de l'hydrate de peroxyde de fer.

Quand on remplace les alcalis fixes par l'ammoniaque, le précipité que l'on obtient se redissout d'abord dans un excès de réactif; mais si l'on abandonne la liqueur à l'air, il s'y reforme peu à peu un précipité ocreux de sesquioxyde, insoluble dans l'ammoniaque.

Ces divers phénomènes sont calqués sur ceux que produit le protoxyde de manganèse.

SESQUIOXYDE.

$$Fe^2 O^3 = 80 = 1000.$$



(Fig 310)

833. Cet oxyde est le *fer oligiste* des minéralogistes; amorphe, il prend le nom d'*hématite rouge*, de *sanguine*, et il sert à brunir les métaux; cristallisé, il forme de beaux rhomboèdres brillants qu'on appelle le *fer spéculaire* ou le *fer micacé*, qui sont isomorphes avec le corindon et le sesquioxyde de chrome (*fig.* 310).

On le prépare en poudre amorphe en calcinant son hydrate, ou plus simplement le sulfate de protoxyde de fer,

$$2\,(Fe\,O, S\,O^3) = Fe^2\,O^3 + S\,O^3 + S\,O^2.$$

Il est le résidu de la préparation de l'acide de Nordhausen (292) ; on le désigne par les noms de *colcothar*, de *rouge d'Angleterre*, et il sert à polir les métaux.

On le prépare en cristaux rhomboédriques, soit en faisant passer dans un tube de porcelaine rouge un mélange de perchlorure de fer et de vapeur d'eau, soit en calcinant dans un creuset du sulfate de fer et du sel marin, et en lavant ensuite à l'eau le résidu pour dissoudre le sulfate de soude. Cette expérience de Gay-Lussac permet d'expliquer la formation des cristaux naturels de cet oxyde.

Le sesquioxyde de fer anhydre se dissout facilement dans les acides lorsqu'il n'a pas été trop chauffé ; mais quand on le calcine fortement, il devient, comme le sesquioxyde de chrome, subitement incandescent, et il n'est plus susceptible de se dissoudre dans les acides. *L'ocre rouge* est du sesquioxyde de fer anhydre mélangé d'argile.

On prépare l'hydrate de sesquioxyde de fer à la longue en précipitant par un alcali une solution de sulfate de protoxyde de fer et en abandonnant le dépôt verdâtre à l'air jusqu'à ce qu'il soit devenu ocreux. On l'obtient de suite en ajoutant de l'eau de chlore dans la liqueur, ou en précipitant par un alcali un sel de sesquioxyde de fer. On lave ensuite et l'on dessèche le précipité.

Cet hydrate forme dans la nature des matières brunes ou ocreuses qu'on désigne par les noms de *limonite*, d'*hématite brune*. *L'ocre jaune* est cet hydrate naturel mélangé d'argile.

La *terre de Sienne* est une ocre colorée en brun par de l'oxyde de manganèse.

834. **Oxyde salin, $Fe^3\,O^4$ = Fe O, $Fe^2\,O^3$.** — La formule rationnelle de cet oxyde est Fe O, $Fe^2\,O^3$, car on peut le préparer en versant peu à peu dans une solution de potasse un mélange de sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer renfermant des équivalents égaux des deux oxydes. Il est important

de ne pas verser l'alcali dans le mélange salin, parce que le peroxyde de fer se précipiterait en premier lieu.

Ce composé est le plus stable des oxydes de fer sous l'influence de la chaleur, car il se produit quand on brûle le fer dans l'oxygène ou dans l'air. C'est lui qu'on obtient encore quand on fait agir l'eau sur le fer au rouge sombre. Il cristallise en octaèdres réguliers comme tous les spinelles.

Cet oxyde constitue la pierre d'aimant naturelle ; c'est un excellent minerai de fer.

Acide ferrique. — Quand on dirige un courant de chlore à travers une dissolution très-concentrée de potasse dans laquelle on tient du sesquioxyde de fer en suspension, la liqueur se colore en rouge, puis dépose une poudre brune, entièrement soluble dans l'eau, qui est du ferrate de potasse. Ce sel est très-instable; on ne peut pas en retirer l'acide ferrique, parce qu'au contact d'un acide il se décompose en oxygène et en sesquioxyde de fer.

835. Les deux premiers oxydes de fer forment des sels. Les composés salins du protoxyde sont verts bleuâtres lorsqu'ils renferment de l'eau de cristallisation, et blancs quand ils sont anhydres. Leur saveur est d'abord douce, mais bientôt elle devient astringente et semblable à celle de l'encre. Abandonnés à l'air ils s'y recouvrent d'une couche ocreuse due à la formation d'un sel de peroxyde de fer.

Les sels de sesquioxyde (peroxyde) de fer sont bruns ou bruns rougeâtres. Leurs dissolutions ont une saveur âpre très-prononcée.

Le tableau suivant contient un résumé comparatif des caractères de ces deux séries de sels :

RÉACTIFS.	SELS DE PROTOXYDE DE FER OU SELS AU MINIMUM. Leur dissolution est verte.	SELS DE PEROXYDE DE FER OU SELS AU MAXIMUM. Leur dissolution a la couleur de la rouille.
Potasse, soude.	Précipité blanc, devenant vert, brun, puis ocreux.	Précipité ocreux immédiatement et stable de peroxyde de fer hydraté.
Ammoniaque	Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif. La dissolution se trouble peu à peu et dépose de l'hydrate de peroxyde.	Précipité ocreux de peroxyde de fer hydraté, immédiat et insoluble dans un excès de réactif.
Carbonates alcalins.	Précipité blanc verdâtre de carbonate de protoxyde de fer, dégageant peu à peu de l'acide carbonique en se transformant en peroxyde.	Précipité ocreux de peroxyde de fer hydraté et dégagement abondant d'acide carbonique.
Acide sulfhydrique.	Pas de précipité, à moins que l'on n'ajoute un acétate alcalin ; dans ce cas il se forme du sulfure noir, FeS.	Précipité laiteux de soufre.
Sulfhydrate d'ammoniaque.	Précipité noir de protosulfure.	Précipité noir de sesquisulfure.
Chlorure d'or.	Précipité brun d'or réduit.	Pas de précipité.
Prussiate jaune de potasse.	Précipité blanc devenant d'un beau bleu à la longue.	Précipité de bleu de Prusse immédiat.
Prussiate rouge.	Précipité de bleu de France.	Coloration brune.
Tannin ou solution de noix de Galles.	Pas de coloration.	Coloration et précipité noir.
Sulfocyanure de potassium.	Pas de coloration.	Coloration rouge même avec des traces de sel.
Bioxyde d'azote.	Absorption de ce gaz avec coloration brune.	Pas de coloration.

SULFATE DE PROTOXYDE DE FER.

$$FeO,SO^3 + 7HO = 139 = 1737,5$$

Synonymes : Vitriol vert, couperose verte.

836. Ce sel a, comme tous les sels de fer, une saveur styptique et astringente. Il cristallise en prismes du cinquième système d'un vert émeraude. A 100° il perd six équivalents d'eau, le septième n'est chassé que vers 300° et le sel devient blanc; à une température plus élevée il se détruit en donnant du sesquioxyde :

$$2(FeO,SO^3) = Fe^2O^3 + SO^2 + O + SO^3.$$

Il est très-soluble dans l'eau surtout à chaud. Abandonné à l'air humide, il se recouvre d'une poussière ocreuse. Il est extrêmement difficile d'avoir une solution de ce sel absolument débarrassée de sel de peroxyde; elle prend peu à peu une teinte jaune et elle dépose sur les parois du vase un sulfate basique de peroxyde de fer,

$$2(FeO,SO^3) + O = Fe^2O^3,2SO^3.$$

Cette facile oxydation en fait un agent réducteur précieux; mêlé à du chlorure d'or il fournit immédiatement un précipité brun d'or extrêmement divisé.

Fabrication. — On l'obtient auprès des grandes villes en traitant dans des bassins en plomb les vieilles ferrailles par de l'acide sulfurique étendu impur, provenant de diverses industries et particulièrement de l'épuration des huiles.

Ces solutions sont concentrées dans des vases en plomb et abandonnées à la cristallisation dans de grandes caisses en bois.

On le fabrique aussi et surtout par le grillage des pyrites pures ou alumineuses (815). La dissolution renferme diverses impuretés et notamment du sulfate de cuivre; on s'en débarrasse en plaçant de la limaille de fer dans les bassines où s'o-

père la concentration. Le cuivre se précipite, et comme il reste toujours un peu d'acide sulfurique dans la liqueur, il en résulte un dégagement d'hydrogène qui s'oppose à la peroxydation du fer et qui réduit celui qui a pu se former.

Usages. — La teinture en consomme de très-grandes quantités pour la fabrication du bleu de Prusse, pour la préparation des cuves d'indigo, et pour l'obtention de couleurs noires, grises et brunes.

Il sert encore à faire l'encre, le colcothar, l'acide de Nordhausen et l'or en poudre fine des doreurs sur porcelaine.

Carbonate de fer, Fe O, C O^2. — Ce sel est un minerai de fer très-important (*fer spathique*). Ce nom lui a été donné par les minéralogistes parce qu'il cristallise en rhomboèdres comme le spath d'Irlande. On le rencontre souvent associé avec ses isomorphes, les carbonates de chaux, de magnésie et de manganèse.

837. **Sels de peroxyde de fer. Passage d'un sel de fer au minimum à l'état de sel au maximum, et réciproquement.** — Il n'y a pas de sel de sesquioxyde de fer important. Pour préparer ces composés il suffit d'abandonner à l'air le sel de protoxyde correspondant; l'action est lente, on l'accélère en versant dans la liqueur un corps oxydant, comme l'acide azotique ou l'eau de chlore, mais si l'on veut avoir le sel neutre il faut ajouter de l'acide comme le montre l'égalité suivante :

$$2(FeO, SO^3) + SO^3, HO + Cl = Fe^2O^3, 3SO^3 + HCl.$$

On transforme un sel de protoxyde en un sel de peroxyde, en faisant agir l'hydrogène naissant sur ce composé. La réaction se passe à froid avec l'acide sulfhydrique, et elle est accusée par un dépôt laiteux de soufre qui trouble la liqueur,

$$Fe^2O^3, 3SO^3 + HS = S + SO^3, HO + 2(FeO, SO^3).$$

COMPOSÉS NON OXYGÉNÉS DU FER.

Nous n'allons examiner que les plus importants.

SULFURES.

838. Il existe un grand nombre de sulfures; nous citerons les suivants :

$$FeS - Fe^2S^3 - FeS^2.$$

Les deux premiers s'unissent pour donner la pyrite magnétique Fe^3S^4.

Le protosulfure anhydre se prépare en jetant dans une cuillère rouge un mélange à équivalents égaux de fer et de soufre en limaille (338). Il sert à préparer l'acide sulfhydrique. On l'obtient hydraté en ajoutant de l'eau à ces corps. (Volcan de Lemery, 694.)

Le **bisulfure de fer FeS^2** ou **pyrite martiale** ne correspond à aucun oxyde du fer. C'est une matière naturelle très-abondante qu'on rencontre sous deux formes incompatibles. L'une constitue la *pyrite jaune;* cette matière est tellement dure qu'on s'en servait autrefois en place du silex (pierre à fusil) dans les armes à feu. Elle a une magnifique teinte jaune qui la fait souvent confondre avec l'or. Elle cristallise dans le système régulier en cubes, en cubo-octaèdres ou en dodécaèdres rhomboïdaux.

La deuxième variété est la *pyrite blanche*, ou *sperkise,* qui cristallise en prismes rhomboïdaux droits, mais qu'on rencontre le plus souvent en rognons qui se délitent à l'air humide, s'y effleurissent et se changent en sulfate de fer. Cette transformation s'accompagne quelquefois d'un développement de chaleur suffisant pour qu'il se produise une véritable incandescence et que, si la pyrite se trouve dispersée au milieu de la houille, il s'y développe des incendies spontanés.

Le bisulfure de fer est utilisé en place du soufre, pour fabriquer l'acide sulfurique; il se change alors en peroxyde de fer. Il est employé pour fabriquer le sulfate de fer et quand il est mélangé à des schistes alumineux pour préparer les aluns (815). On pourrait, comme on l'a fait au temps du blocus continental, en retirer le soufre; dans cette réaction il se pro-

duit le sulfure $Fe^3 S^4$ qu'on nomme la *pyrite magnétique*, parce que cette matière possède les propriétés magnétiques, comme l'oxyde correspondant.

CHLORURES DE FER.

839. Il en existe deux, $FeCl$ — $Fe^2 Cl^3$. Le protochlorure de fer anhydre forme de belles écailles nacrées, incolores, qu'on obtient en dirigeant de l'acide chlorhydrique sec sur du fer chauffé au rouge. Il est très-soluble dans l'eau et donne une liqueur verte qui dépose des cristaux verts, $FeCl + 4HO$ qu'on prépare directement en traitant le fer par l'acide chlorhydrique dissous.

Le sesquichlorure anhydre constitue de belles paillettes métalliques, d'un brun violacé, qu'on produit par l'action d'un courant de chlore sec sur le fer chauffé au rouge. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau; ils fournissent avec ce liquide une solution jaune rougeâtre, $Fe^2 Cl^3 + 12HO$ qu'on prépare ordinairement en dissolvant le fer dans l'eau régale et en évaporant ensuite à sec.

La solution de ce dernier chlorure est employée avec succès en médecine contre les hémorragies et comme caustique dans les maladies de la gorge.

COMPOSÉS DU FER RENFERMANT DU CYANOGÈNE.

Il existe des cyanures de fer correspondants aux oxydes, mais ils sont peu stables, mal définis et sans intérêt par eux-mêmes.

840. **Constitution des ferrocyanures et des ferricyanures.** — Il est loin d'en être de même pour certains composés ternaires qu'on désigne sous les noms de *prussiates*, parce que le plus ancien d'entre eux est le *bleu de Prusse*, découvert en 1704 par Diesbach (620).

Il existe pour chaque métal deux sortes de prussiates; les types et les seuls importants de ces corps sont les composés de la potasse, connus sous les noms de prussiate jaune et de prussiate rouge.

Si l'on considère ces corps comme des cyanures doubles,

le prussiate jaune a pour formule, $Fe\,Cy + 2\,K\,Cy + 3\,H\,O$, et le prussiate rouge a pour formule, $Fe^2\,Cy^3 + 3\,K\,Cy$;

mais nous allons montrer que telles ne sont pas les formules rationnelles de ces corps.

On connaît un assez grand nombre de cyanures doubles, et notamment le cyanure d'argent et de potassium, le cyanure d'or et de potassium, qui sont la base de l'argenture et de la dorure galvanique. Ces cyanures doubles sont vénéneux comme tous les cyanures, et l'argent, l'or, le potassium et le cyanogène y sont décélés par leurs réactifs ordinaires.

Rien de pareil ne se remarque avec les prussiates. Ils ne sont nullement vénéneux; le fer et le cyanogène ne peuvent pas être attestés par leurs réactifs; le potassium seul s'y montre avec ses caractères.

De plus, on peut remplacer dans ces composés, comme dans les cyanures, les chlorures, etc., le potassium par tous les métaux et même par l'hydrogène, sans que l'union du fer et du cyanogène soit troublée, et il faut faire intervenir des réactifs très-énergiques pour séparer ces deux derniers corps.

Tous ces faits s'expliquent sans difficulté si l'on admet avec Gay-Lussac que le prussiate jaune $Fe\,Cy + 2\,K\,Cy$ a pour formule rationnelle $(Fe\,Cy^3)$, K^2, que le prussiate rouge $Fe^2\,Cy^3 + 3\,K\,Cy$ a pour formule rationnelle $(Fe^2\,Cy^6)$, K^3, si l'on admet en résumé l'existence de deux radicaux composés $Fe\,Cy^3$ et $Fe^2\,Cy^6$ jouant le rôle de corps simples. Ces deux radicaux se nomment le *ferrocyanogène* et le *ferricyanogène;* par conséquent le premier de ces prussiates sera le ferrocyanure de potassium, et le second sera le ferricyanure de potassium.

Comme les ferrocyanures et les ferricyanures métalliques sont insolubles, on les obtient en faisant agir sur le composé potassique un sel soluble du métal. Ainsi pour préparer le ferrocyanure de plomb on verse du ferrocyanure de potassium dans du nitrate de plomb,

$$K^2,(Fe\,Cy^3) + 2\,(Pb\,O,\,Az\,O^5) = Pb^2,(Fe\,Cy^3) + 2\,(K\,O,\,Az\,O^5).$$

Le ferrocyanure de plomb, soumis à l'action de l'acide sulfhydrique, fournit l'acide ferrocyanhydrique,

$$Pb^2, (Fe\,Cy^3) + 2\,HS = 2\,Pb\,S + H^2, (Fe\,Cy^3).$$

Acide ferrocyanhydrique.

Cet hydracide, mis en présence des bases, réagit sur deux équivalents de ces corps et reproduit les ferrocyanures; c'est donc un acide bibasique.

La théorie des ferricyanures est analogue à la précédente; seulement l'acide ferricyanhydrique $H^3, Fe^2\,Cy^6$ est tribasique. Le ferrocyanogène et le ferricyanogène n'ont pas été isolés.

841. **Ferrocyanure de potassium.** — $K^2, Fe\,Cy^3 + 3\,HO$. Ce corps, désigné souvent par les noms de *cyanure jaune, prussiate jaune, cyanoferrure de potassium,* est un beau sel jaune qui cristallise en tables aplaties, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Il devient blanc en perdant son eau de cristallisation quand on le chauffe au-dessus de 100°. Il se décompose au rouge en donnant du carbure de fer et du cyanure de potassium; si l'on reprend par l'eau, ce dernier corps se dissout seul, et c'est le moyen ordinaire de le préparer. L'acide sulfurique concentré l'attaque en dégageant de l'oxyde de carbone (587).

Le cyanure jaune fournit avec les solutions métalliques des précipités de couleurs variées, ce qui le fait employer dans la teinture et le rend un réactif précieux dans les laboratoires.

Préparation. — On a vu (628) que le ferrocyanure de potassium, point de départ de tous les composés cyaniques, se préparait soit en calcinant avec du carbonate de potasse des matières azotées, telles que les vieux cuirs, les rognures de corne, soit en faisant passer l'azote de l'air à travers un mélange de charbon et de carbonate de potasse. On fait ensuite bouillir le cyanure de potassium, résidu de ces opérations, avec de l'eau dans des vases en fer contenant des rognures de fer ou du fer spathique :

$$3\,K\,Cy + Fe + 2\,HO = K^2, Fe\,Cy^3 + H + K\,O, H\,O.$$

842. **Ferricyanure de potassium.** — $K^3, Fe^2\,Cy^6$. — Ce sel cristallise en prismes magnifiques, d'un beau rouge orangé.

On le prépare en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de ferrocyanure de potassium, jusqu'à ce que la liqueur, essayée de temps en temps, ne précipite plus en bleu par les sels de fer au maximum :

$$Cl + 2(K^2, Fe\,Cy^3) = K\,Cl + K^3, Fe^2\,Cy^6.$$

843. **Bleu de Prusse.** — La formule de ce sel est $2(Fe^2\,Cy^3)$, $3(Fe\,Cy) + 9\,H\,O$. On le rencontre dans le commerce en masses légères bleues à reflets bronzés ; cette teinte métallique devient beaucoup plus accusée par le frottement. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus ; l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique le changent en une masse blanche qui, au contact de l'eau, se transforme de nouveau en bleu de Prusse. L'acide oxalique le dissout facilement, et cette solution constitue l'encre bleue ordinaire. Quand on le chauffe vers 250°, il dégage du carbonate, du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'eau, et il reste dans la cornue du charbon et du carbure de fer. Il blanchit en perdant du cyanogène quand on l'expose à un soleil ardent, puis il redevient bleu dans l'obscurité : au soleil, l'oxygène peroxyde une partie du fer qui se sépare à l'état de sesquioxyde ; dans l'obscurité, le cyanure et le reste du fer se recombinent pour former le bleu de Prusse. Il est clair que la teinte s'affaiblit dans cette circonstance, car il y a moins de bleu, et de plus il est sali par un peu de sesquioxyde de fer ; aussi la couleur cesse-t-elle de reparaître quand cette double action s'est reproduite un certain nombre de fois. La potasse et la soude le transforment en sesquioxyde de fer et en ferrocyanure alcalin.

Préparation. — Il se produit, lorsqu'on verse du ferrocyanure de potassium dans un sel de fer au maximum :

$$3(K^2, Fe\,Cy^3) + 2(Fe^2\,O^3, 3\,S\,O^3) = 6(K\,O, S\,O^3) + 2(Fe^2\,Cy^3), 3(Fe\,Cy).$$

Si l'on remplace le sel de peroxyde par un sel de protoxyde et qu'on agisse à l'abri de l'air, on obtient d'abord un précipité blanc de protocyanure de fer,

$$K^2, Fe\,Cy^3 + 2(Fe\,O, S\,O^3) = 2(K\,O, S\,O^3) + 3\,Fe\,Cy.$$

Mais ce dépôt blanc bleuit à l'air en donnant un mélange de bleu de Prusse et de peroxyde de fer, connu sous le nom de bleu de Prusse basique, et souvent préféré au bleu de Prusse ordinaire parce qu'il est *meilleur teint*.

On désigne sous les noms de *bleu de France*, de *bleu de Turnbull* un véritable ferricyanure de fer, $Fe^3 (Fe^2 Cy^6)$, qu'on prépare en versant du ferrocyanure de potassium dans un sel de fer au minimum :

$$K^3, (Fe^2 Cy^6) + 3 (Fe O, S O^3) = 3 (K O, S O^3) + Fe^3, Fe^2 Cy^6.$$

CARBURES DE FER.

On obtient un carbure défini $Fe C^2$ en calcinant le ferrocyanure de potassium. Cette substance ne présente aucun intérêt; mais il est d'autres composés renfermant des quantités de carbone et de silicium variables et toujours très-petites qui ont une importance considérable : ce sont les *fontes* et les *aciers* dont nous allons nous occuper à propos de la métallurgie du fer.

MÉTALLURGIE DU FER.

FONTES, FER, ACIERS.

844. **Principaux minerais.** — Il faut exclure tous les composés sulfurés et phosphorés parce que des traces de soufre et de phosphore suffisent pour rendre le fer cassant. Les minerais ordinaires sont :

1° Le carbonate de fer, soit cristallisé (fer spathique), soit amorphe. Ce dernier est le minerai anglais : il est très-bon en lui-même, et de plus il se rencontre au milieu de la houille, de sorte qu'on extrait à la fois de la mine et le minerai et le combustible par lequel on doit le traiter. On comprend dès lors le grand avantage qu'ont les Anglais, et l'on s'explique comment ils peuvent produire le fer à des prix très-bas.

2° L'oxyde salin du fer $Fe^3 O^4$, qui constitue un excellent minerai, très-abondant en Suède.

3° Le sesquioxyde anhydre (fer oligiste) et le sesquioxyde hydraté (limonite). Ces minéraux constituent les minerais français. Le dernier est très-commun, et la plupart des usines de notre pays, celles de Franche-Comté, de Champagne, du Berry fondent ce minerai. Il se trouve en grains dont la grosseur varie depuis celle d'un pois jusqu'à celle d'un grain de millet; aussi le nomme-t-on *minerai de fer en grains*. Quelquefois on en trouve dans des prairies immédiatement sous la terre végétale, mais il est d'un emploi limité parce qu'il renferme souvent des phosphates.

845. **Préparation mécanique**[1]. — Les minerais sont rarement assez purs pour qu'ils puissent être fondus de suite. Les impuretés se nomment la *gangue;* on commence par s'en débarrasser au moyen de certaines *préparations mécaniques*, qui doivent être très-simples et très-rapides parce que le fer est à très-bas prix.

En France, on se contente de les soumettre à l'opération du *débourbage* pour enlever l'argile qui agglutine les grains. Quelquefois on agite simplement le minerai avec des pelles au milieu d'un ruisseau, mais le plus souvent on fait usage d'un appareil nommé *patouillet*. Il se compose d'une petite roue hydraulique mue par le cours d'eau lui-même et tournant dans une caisse demi cylindrique remplie d'eau. On y jette le minerai à la pelle, les bras de fer de la roue agitent la masse, et l'eau détache, puis entraîne les parties argileuses par le dessus de la caisse. Le minerai se retire de temps en temps par une ouverture ménagée dans le bas.

Lorsque les minerais sont en roche, on commence par les concasser au moyen de pilons mécaniques qu'on nomme des *boccards*, de là le nom de *boccardage* donné à l'opération. Dans quelques pays on soumet le minerai à une calcination qui le désagrége. Cette opération se fait dans des fours coulants semblables aux fours à chaux, ou simplement en chauffant le minerai en tas.

[1] On trouvera à la métallurgie de l'étain des détails sur la préparation mécanique que l'on fait subir aux minerais des métaux dont la valeur est plus considérable que celle du fer.

Après ces préparations, la matière est envoyée à l'usine métallurgique.

846. **Principe de l'extraction.** — Théoriquement, rien n'est plus simple. Les minerais étant des composés oxygénés sont chauffés avec du charbon : le fer est réduit à l'état métallique.

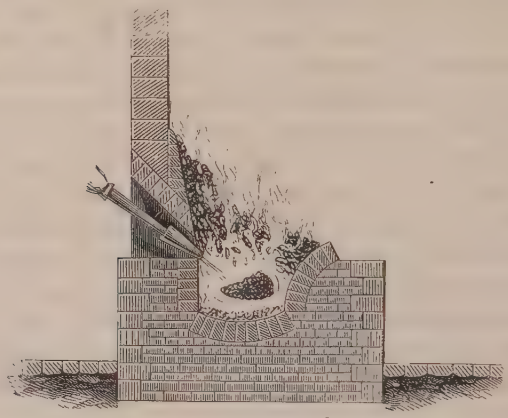
Pratiquement, la séparation du métal est singulièrement compliquée par la fusibilité extrêmement faible du fer et de sa gangue, que nous *admettrons* être du silicate d'alumine (argile). En effet, le métal réduit se trouve dispersé en grains au milieu de cette éponge de silicate, et il faut liquéfier soit l'un, soit l'autre de ces corps; c'est la gangue que l'on fond en utilisant la propriété qu'ont les silicates doubles d'être plus fusibles que leurs générateurs (816).

Deux méthodes existent : dans l'une, plus simple mais beaucoup plus dispendieuse nommée la *méthode catalane,* on chauffe simplement le minerai avec un excès de charbon. Il en résulte du fer et un silicate fusible et irréductible contenant environ trois équivalents de fer; quand ce dernier est devenu pâteux, on comprime le mélange sous de puissants marteaux qui en expriment le silicate. Le fer restant est ensuite agrégé par le martelage à chaud.

On voit donc qu'une partie du fer est perdue puisqu'elle passe dans la scorie à l'état de silicate. Ce déchet est toujours très-fort; il s'élève souvent à 30 ou à 33 pour 100; aussi n'emploie-t-on ce procédé que pour des minerais très-riches et dans des pays comme les Pyrénées, la Corse, où le bois est abondant et où les transports sont difficiles.

La deuxième méthode, plus compliquée mais beaucoup plus économique, est presque universellement employée. On ajoute au minerai du carbonate de chaux (*castine*, en terme du métier). Il se forme du silicate d'alumine et de chaux; mais comme ce sel est très-peu fusible, il faut, pour le fondre, élever considérablement la température, et alors le fer s'unit au carbone et donne de la fonte. Si la gangue était calcaire on y ajouterait de l'argile (*erbue*) au lieu de castine. L'appareil dans lequel on réalise cette transformation est connu sous le nom de *haut-fourneau*.

847. **Méthode catalane.** — L'opération s'exécute dans un creuset de 7 à 8 décimètres de profondeur, en pierres très-réfractaires (*fig.* 311). On remplit cette forge de charbon de bois



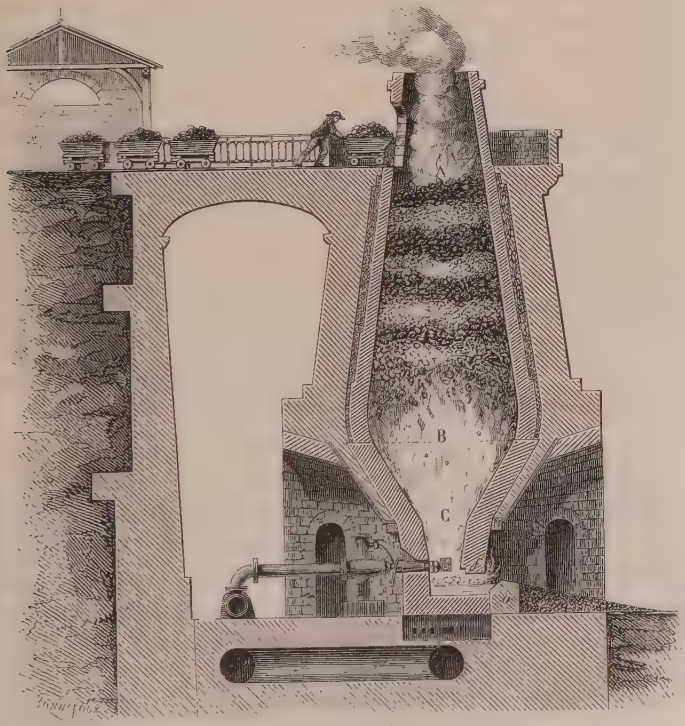
(Fig. 311.)

dont on active la combustion au moyen d'un violent courant d'air lancé dans une tuyère par une machine à vapeur ou par une trompe hydraulique.

Quand le creuset est incandescent, on ajoute du charbon sur le côté de la tuyère et du minerai sur l'autre côté, et l'on recouvre le minerai, au fur et à mesure qu'il descend, de charbon contenant un peu de menu minerai.

De l'acide carbonique se produit au nez de la tuyère, mais ce gaz est ramené, par l'excès de charbon, à l'état d'oxyde de carbone qui réduit l'oxyde de fer, sauf la portion (846) qui se transforme en silicate. Au bout de deux heures il y a déjà dans le fond du creuset une certaine quantité de fer empâtée par de la scorie ; l'ouvrier s'occupe alors à la rassembler avec un ringard en un bloc qu'on nomme le *massé*, et après cinq heures de chauffe tout le minerai est réuni en une masse spongieuse que l'on comprime sous un marteau puissant nommé le *mail*, pour en exprimer la scorie. Le fer devenu compact est chauffé à plusieurs reprises, forgé à chaque fois, et façonné en barres qu'on livre au commerce.

848. **Méthode du haut-fourneau.** — Cet appareil a la forme d'une cuve. Ses dimensions sont considérables; il a environ 10 mètres d'élévation quand il est chauffé par le charbon de bois, et sa hauteur peut s'élever jusqu'à 18 où 20 mètres lorsqu'il marche au coke. Il repose sur un massif considérable établi sur des voûtes en briques, et on l'adosse le plus souvent à une colline ou à un escarpement du sol, de façon à ce qu'on arrive facilement à son ouverture supérieure, qu'on nomme le *gueulard* (*fig.* 312).



(Fig. 312.)

Le haut-fourneau est formé d'un tronc de cône AB, en briques réfractaires, nommé la *cuve*, qui se raccorde à un second tronc de cône BC appelé *les étalages*. La partie où se réu-

nissent ces deux cônes est connue sous le nom de *ventre*. Au-dessous des étalages est une partie presque cylindrique D, appelée *l'ouvrage*, qui se termine elle-même par un creuset D dont le fond est en pierres siliceuses, comme les étalages et l'ouvrage. A la partie inférieure de l'ouvrage se trouvent les tuyères qui, au nombre de deux ou trois au moins, amènent l'air lancé par des machines soufflantes.

Les parois du creuset sont le prolongement des parois de l'ouvrage, sauf dans la partie antérieure; en ce point, la paroi du creuset est formée par une pierre *o*, nommée la *dame*, qui est un peu en avant de la partie correspondante de l'ouvrage *f* appelée la *tympe*. La dame porte extérieurement un plan incliné sur lequel se déversent les scories quand le creuset est plein. Le fond de ce vase est percé d'un trou de coulée bouché par un tampon d'argile pendant l'opération.

L'appareil étant en feu, on charge par le gueulard des couches alternatives de combustible (charbon de bois ou coke) et de minerai mêlé de *castine* ou d'*erbue*, suivant le cas (846).

Le charbon arrivé dans l'ouvrage s'y change en acide carbonique au contact des masses énormes d'air lancées par les tuyères, et il en résulte une température extrêmement élevée.

Cet acide carbonique est réduit en oxyde de carbone dans les étalages, par la masse de charbon qui s'y trouve :

$$\underset{2\text{ vol.}}{CO^2} + C = \underset{4\text{ vol.}}{2\,CO}.$$

Cette combustion inverse, s'accompagnant du doublement du volume gazeux, amène un abaissement de température considérable, et au-dessus des étalages règne une température convenable pour que cet oxyde de carbone réduise l'oxyde de fer,

$$Fe^2O^3 + 3\,CO = Fe^2 + 3\,CO^2.$$

Il s'en faut de beaucoup que tout l'oxyde de carbone soit ainsi brûlé par l'oxygène du minerai, de sorte qu'il se dégage au gueulard un gaz qui brûle en raison de la grande proportion d'oxyde de carbone qu'il renferme. Ce gaz contient aussi de la vapeur d'eau provenant du minerai, de l'acide car-

bonique, de l'azote venant de l'air, et de l'hydrogène produit par la décomposition de l'eau amenée par l'air des tuyères.

849. **Marche des réactions.** — 1° Depuis le gueulard jusqu'aux deux tiers de la cuve, le minerai et la castine se dessèchent et perdent leur acide carbonique.

2° Dans le bas de la cuve et dans le ventre, le minerai se réduit.

3° Dans le dessus des étalages, la fonte et la scorie (silicate d'alumine et de chaux) prennent naissance.

4° Dans le bas des étalages et dans l'ouvrage, la scorie et la fonte prennent l'état liquide.

5° La fonte se réunit au fond du creuset; la scorie (laitier) surnage, et quand le creuset est plein elle se déverse sur la dame d'où on l'enlève avec des crochets.

Lorsque le creuset est suffisamment rempli de fonte on débouche le trou de coulée et l'on fait rendre le métal fondu dans des canaux en sable pratiqués dans le sol de l'usine, où il se solidifie sous forme de lingots qu'on nomme, suivant leur longueur, des *gueuses* ou des *gueusets*.

Le haut-fourneau une fois en feu, marche d'une façon continue; la campagne dure au moins quinze mois.

Lorsque le haut-fourneau marche au charbon de bois on ajoute de la castine ou de l'erbue de façon à obtenir le silicate le plus fusible; c'est celui dans lequel l'oxygène de la silice est le double de l'oxygène des deux bases réunies. Si la gangue est de l'argile presque pure on y arrive en ajoutant à cette argile les $\frac{2}{3}$ de son poids de castine. Quant le haut-fourneau marche au coke on augmente la proportion de castine de façon que l'oxygène de la silice soit égal à celui des deux bases. Par ce moyen, on évite que le soufre des pyrites qui sont d'ordinaire dans le coke, passe dans la fonte; il se forme du sulfure de calcium qui est entraîné par la scorie.

La fonte au bois est plus estimée, parce qu'on est moins exposé à y trouver du soufre et du phosphore.

850. **Emploi des gaz perdus.** — Au lieu de laisser brûler au gueulard l'oxyde de carbone et l'hydrogène, et de perdre

par suite une grande quantité de chaleur, on utilise la flamme de ces gaz à divers usages. Quelquefois on s'en sert pour chauffer les fours à l'affinage ou d'autres fourneaux. Dans certaines usines on l'emploie à élever vers 300° la température de l'air qu'on lance dans le haut-fourneau ; ce dernier usage, sur lequel on avait fondé les plus hautes espérances, ne s'est pas généralisé, parce que la marche du haut fourneau est profondément modifiée par l'emploi de l'air chaud ; cependant on l'emploie dans certains cas, et notamment quand le haut-fourneau ne chauffe pas assez. Le plus souvent, on fait circuler ces gaz sous les chaudières à vapeur qui donnent la force motrice dans l'usine.

Le laitier s'accumule dans les usines et devient un grand embarras. On a essayé d'en faire des bouteilles ; elles sont de mauvaise qualité, notamment à cause du sulfure de calcium qui dégage de l'acide sulfhydrique au contact des acides du vin. On profite de leur dureté pour macadamiser les routes voisines, et de leur peu de fusibilité pour recouvrir les soles des fours à puddler.

AFFINAGE DE LA FONTE OU FABRICATION DU FER.

851. **Principe.** — La fonte, étant du fer carburé et silicié, est transformée en fer par l'action de l'oxygène. Le charbon est brûlé à l'état d'oxyde de carbone, et le silicium est changé en un silicate irréductible par le charbon, dont la formule est $3\,Fe\,O, Si\,O^3$.

On commence par liquéfier la fonte dans un vif courant d'air. Une partie seulement du carbone est brûlée, mais la presque totalité du silicium est changée en un silicate fusible très-basique, nommé scorie *riche*, dont la formule est environ $6\,Fe\,O, Si\,O^3$. Il se forme aussi des oxydes supérieurs du fer.

Le carbone, qui reste encore dans la fonte, s'oxyde aux dépens de ces oxydes supérieurs et d'une partie de l'oxygène de la base du silicate et le ramène au silicate, $3\,Fe\,O, SiO^3$.

Il existe deux procédés d'affinage.

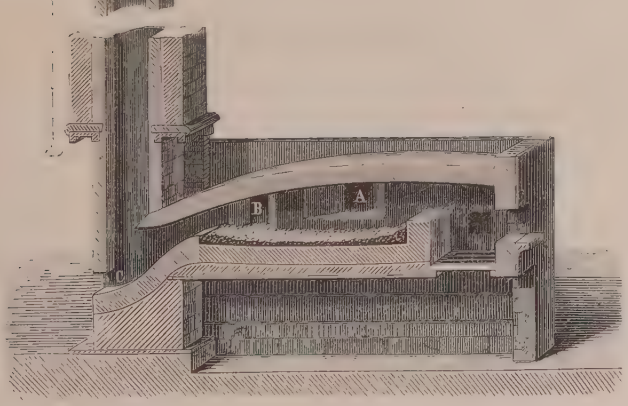
852. **Affinage au petit foyer ou procédé comtois.** — L'appareil est un creuset analogue à la forge catalane. Quand il est

rempli de charbon de bois incandescent, on avance des gueuses de fonte qui coulent peu à peu et passent sous le vent oxydant des tuyères. Le métal réuni dans le fond continue à perdre du carbone au contact des scories riches, et bientôt il cesse d'être liquide. Alors l'ouvrier soulève la masse par morceaux nommés *loupes* devant la tuyère pour terminer l'affinage, puis il les porte sur d'énormes enclumes où elles reçoivent le choc de puissants marteaux, tels que les martinets et les marteaux pilons ou à vapeur.

Ce procédé donne du très-bon fer, mais il est dispendieux, parce que le charbon de bois est cher et qu'on n'obtient que peu de fer à la fois. Il tend à être remplacé par le suivant.

853. **Affinage à la houille ou procédé anglais, puddlage.** — On commence par liquéfier la fonte dans un foyer analogue au précédent. La masse liquide réunie au fond du creuset est écoulée dans des rigoles et refroidie brusquement avec de l'eau. Le métal solidifié, après cette opération qu'on nomme le *mazéage* ou le *finage*, est ensuite soumis au *puddlage*.

Le four à puddler n'est plus un four *à cuve* et *à air forcé;* c'est un four à *réverbère* (*fig.* 313). Dans cette deuxième classe



(Fig. 313.)

de fours, l'air est appelé par une longue cheminée, et le corps à traiter, au lieu d'être en contact avec le combustible comme dans les fours à cuve, est chauffé au moyen de la flamme du combustible renversée par la voûte du foyer.

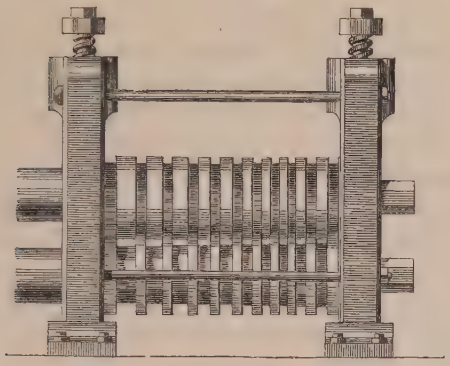
Il est de toute nécessité de séparer le *fine-métal* de la houille ou du coke, parce que le soufre de ces matières pénétrerait dans le fer et altérerait ses qualités.

La sole est formée par une plaque de fonte sous laquelle circule de l'air qui empêche sa fusion, ou par des briques réfractaires recouvertes d'un lit de scories de haut-fourneau.

On y place 200 à 300 kilogrammes de métal et 50 kilogrammes de scories riches et de battitures de fer, provenant du battage du fer puddlé, puis l'on donne un violent coup de feu pour amener la masse à l'état pâteux. Alors on ouvre les portes de travail AB et l'on agite le mélange avec des ringards, tant qu'il se produit un bouillonnement dans la scorie et que des flammèches bleues brûlent à la surface.

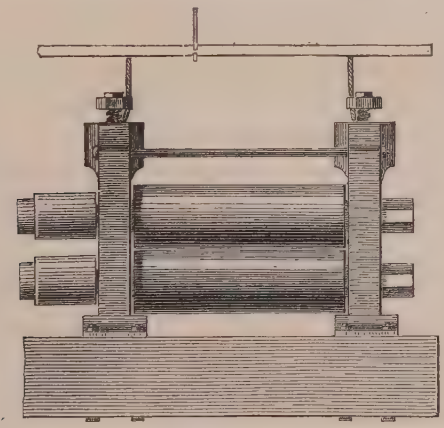
Quand ce dégagement d'oxyde de carbone a cessé, le métal est demi-solide et spongieux; l'ouvrier le réunit en boules de 20 à 30 kilogrammes, qu'il porte sous des marteaux pour en exprimer la scorie et pour souder le métal. Cette opération se nomme le *cinglage* de la loupe. Les marteaux sont de différentes sortes : autrefois, on se servait d'un appareil mû par des cames nommé le marteau frontal; maintenant, on fait usage d'un marteau mis en mouvement par la vapeur, qu'on appelle le *marteau à vapeur* ou le *marteau-pilon*. La perfection de cet appareil est si grande qu'il permet à volonté d'écraser des masses énormes de fer ou bien de boucher une bouteille sans la briser. Le cinglage est tellement rapide que le fer n'a pas eu le temps de se refroidir et qu'on peut le passer entre des laminoirs (*fig.* 314) munis de cannelures qui étirent le métal et le changent en barres. Après le laminage, le fer est réchauffé dans des fours à réverbère nommés *fours de chaufferie*, puis il est mis en barres plates sous d'autres laminoirs et coupé ensuite au moyen de puissantes *cisailles*.

854. **Fabrication de la tôle.** — On fait passer les barres



(Fig. 314.)

rouges entre des laminoirs pleins jusqu'à ce que le métal ait l'épaisseur voulue (*fig.* 315).



(Fig. 315.)

855. **Fabrication des fils de fer.** — La *tréfilerie* exige un métal très-pur; on commence par l'amener entre des laminoirs cannelés à n'avoir qu'un centimètre de diamètre, puis on le recuit au rouge. On effile ensuite l'extrémité de ce gros fil et on le force à passer à travers *la filière*. L'étirage se fait au moyen de la machine qui fait marcher les autres appareils dans l'usine.

La perte en métal est considérable dans ces diverses opérations et surtout dans le mazéage : aussi le supprime-t-on quand la fonte est peu siliceuse. L'habileté de l'ouvrier peut diminuer considérablement le déchet, tout en donnant du fer de meilleure qualité; les résultats dépendent de la manière dont il donne le vent, dont il ouvre les registres et les portes de travail et dont il opère le brassage.

Les battitures qui se détachent sous l'action du marteau servent au puddlage, et même on commence à traiter les scories par de la chaux et à les griller, ce qui les transforme en silice, et en oxyde de fer qu'on peut réduire dans le haut-fourneau.

ACIER.

L'acier est du fer moins carburé que la fonte. On comprend alors que ce corps se prépare par deux procédés, l'un consistant à décarburer partiellement la fonte, l'autre reposant sur une carburation limitée du fer. L'acier obtenu par le premier moyen s'appelle l'acier de forge ou l'acier naturel; le second est l'acier de cémentation.

856. **Acier de forge**. — Les fontes manganésifères sont très-propres à la fabrication de l'acier.

L'opération se fait, comme celle de l'affinage au petit foyer, dans une forge où on liquéfie la fonte sous le vent d'une tuyère. Le point difficile est de saisir l'instant où l'acier a pris nature pour arrêter l'affinage. On peut obtenir aussi l'acier par un puddlage imparfait de la fonte, mais l'opération est encore plus délicate. Le fer obtenu dans la méthode catalane est souvent *aciéreux*.

Acier Bessemer. — Dans ces derniers temps, M. Bessemer a fait connaître un procédé qui donne de l'acier au moyen de la fonte sortant du haut-fourneau.

La fonte est amenée à l'état liquide dans une vaste cornue en briques recouverte de tôle où l'on fait arriver ensuite par une tubulure inférieure un volume d'air réglé. Le carbone, le silicium, le soufre, le phosphore et une portion du fer s'oxydent en donnant des scories qui s'écoulent par une tubulure latérale.

Le plus souvent, la décarburation à été trop complète ; alors on ajoute, vers la fin de l'opération, une certaine quantité de fonte manganésifère pour amener la matière à la composition convenable.

857. **Acier de cémentation. Acier poule.** — On calcine du fer aussi pur que possible dans des caisses en briques réfractaires, au milieu de poussier de charbon contenant un peu de cendres ou de carbonate de baryte. Ce mélange se nomme le *cément*.

L'opération dure plusieurs jours. On juge de sa marche en retirant de temps à autre des barres de fer par des ouvertures ménagées dans les caisses. Cet acier n'est pas homogène, il présente à sa surface une foule de petites soufflures.

Acier corroyé. — On coupe les barres d'acier en plusieurs fragments qu'on applique les uns contre les autres, et on les soude de manière à n'en faire qu'une barre qui est beaucoup plus homogène.

Acier fondu. — Pour avoir de l'acier tout à fait homogène, on fond de l'acier ordinaire dans des creusets réfractaires, et l'on coule le liquide dans des lingotières en fer.

Acier Wootz indien ou damas. — On donne le nom de *damas* à tout acier qui, sous l'influence des acides, prend une apparence moirée.

La méthode indienne (acier Wootz) est très-mal connue ; elle donne un acier très-dur. En Europe, on produit du damas beaucoup moins bon, soit en laissant refroidir très-lentement de l'acier riche en carbone, soit en introduisant dans l'acier une petite quantité de certains métaux, chrome, tungstène, aluminium. Cet acier est ensuite moiré par l'action d'un acide étendu.

858. **Théorie de la cémentation.** — M. Caron a fait voir, dans ces derniers temps, que la cémentation du fer s'opérait parfaitement et avec rapidité quand on le chauffait dans un courant d'hydrogène protocarboné, de cyanogène ou de tout autre gaz carburé indécomposable ou difficilement destructible par la chaleur : ce gaz est décomposé par le fer en vertu de l'affinité du carbone pour ce métal. Or, dans les caisses à

cémentation, les alcalis des cendres, en présence du charbon et de l'azote de l'air qui est dans les pores du charbon, doivent nécessairement fournir des cyanures, et il est probable, par conséquent, que la cémentation est due en grande partie au développement de ces cyanures. Le carbonate de baryte active la cémentation; or ce sel est très-apte à se transformer en cyanure.

COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS DU FER, DE L'ACIER ET DE LA FONTE.

Cette étude est très-instructive parce qu'elle montre à quel point de petites quantités d'un corps peuvent modifier les propriétés d'un autre.

Fer. — Nous avons vu que le fer fondait vers 1600°, mais qu'il avait l'heureuse propriété de se souder à lui-même, ce qui permettait de le travailler économiquement.

859. **Acier.** — L'acier contient 0,7 à 1 pour 100 de carbone; on y rencontre aussi, comme dans le fer et dans la fonte, des traces d'azote, de silicium, de phosphore et de soufre.

Il fond difficilement, mais cependant à une température inférieure à celle du fer; cette fusion est d'autant plus facile qu'il est carburé.

Sa densité est de 7,7. Il est très-sonore, il est plus tenace et plus élastique que le fer; sa cassure est grenue et non fibreuse comme celle du fer.

Il est malléable à chaud et à froid; il se soude à chaud beaucoup moins bien que le fer, et d'autant plus difficilement qu'il est plus carburé.

L'acier est caractérisé par les modifications qu'éprouve sa dureté quand on le *trempe* ou quand on le *recuit*. Lorsque l'on chauffe au rouge de l'acier et qu'on le refroidit brusquement en le *trempant* dans de l'eau, ou mieux dans du mercure, il devient très-dur et aussi cassant que du verre. C'est l'acier *trempé*. La densité diminue par la trempe.

On obtiendra des trempes moins fortes en refroidissant l'acier dans de la résine ou dans des corps gras fondus.

En général, on commence par donner à l'acier une trempe plus forte que celle qu'il doit avoir, et on lui enlève ensuite plus ou moins de dureté en le *recuisant*, c'est-à-dire en le rechauffant à des températures plus ou moins élevées. C'est alors l'acier *recuit*. Si on le portait au rouge, l'effet de la trempe serait tout à fait détruit; il est donc indispensable de pouvoir déterminer la température du recuit. L'expérience a donné un moyen très-simple de le faire; quand on chauffe de l'acier il se colore de teintes variables :

à 220° il est jaune paille.
à 240° il est jaune d'or (objets très-durs).
à 258° il est pourpre.
à 263° il est violet.
à 295° il est bleu (objets très-élastiques comme ressorts de montre).
à 322° bleu foncé (objets plutôt tenaces que durs).

Comme l'on sait à quel degré de coloration il faut pousser le recuit pour obtenir un objet d'un usage déterminé, on chauffe l'acier jusqu'à ce que cette coloration soit atteinte, puis on le laisse refroidir.

860. **Fontes.** — La fonte est du fer contenant 2 à 5 pour 100 de carbone et des quantités variables, toujours faibles, de silicium, de soufre, de phosphore, d'azote, etc.

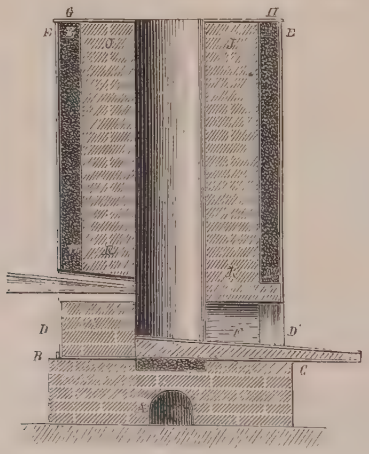
On distingue la *fonte blanche* et la *fonte grise*. La fonte truitée est un mélange de ces deux espèces.

La fonte blanche est en grains homogènes métalliques. Elle se travaille difficilement, parce qu'elle est dure et cassante; comme en outre elle fond facilement et se moule très-mal, on l'emploie surtout pour l'affinage.

La fonte grise n'a pas un grain homogène : on y aperçoit, outre le métal, des paillettes de graphite. Ces deux fontes ne diffèrent donc pas nécessairement par leur composition, quoique souvent la fonte grise soit un peu plus riche en silicium que la fonte blanche, mais par l'état où sont les éléments. Dans la fonte blanche, le carbone est presque totalement combiné au fer; dans la fonte grise, une partie du carbone est mécaniquement mélangée au fer. La fonte blanche, traitée par l'acide

chlorhydrique, donne de l'hydrogène rendu très infect par une forte proportion de carbures d'hydrogène, et laisse un faible résidu de silice et de carbone. La fonte grise, dans les mêmes conditions, fournit de l'hydrogène plus pur et laisse un résidu plus abondant et très-riche en carbone.

La fonte grise est connue sous le nom de fonte *douce*, parce qu'elle se prête au travail de la lime, du marteau, du fer et du ciseau. Elle fond plus difficilement que la fonte blanche, mais elle devient très-liquide, et par suite elle est employée pour le moulage des objets en fonte qui sont si communs aujourd'hui. A cet effet, la fonte grise, coupée en morceaux, est fondue dans de petits fourneaux à cuve nommés *cubilots* (*fig.* 316). Elle est prise ensuite avec des poches en fer, puis



(Fig. 316.)

versée dans des moules en sable placés dans des châssis en fer.

Les fontes notablement phosphorées ou sulfureuses sont toujours blanches. Il en est de même de celles qui sont riches en silicium ou en manganèse, de plus elles sont lamelleuses. Une fonte blanche refroidie très-lentement se change en fonte grise, parce qu'une partie du carbone a le temps de se séparer en paillettes ; réciproquement, une fonte grise re-

froidie brusquement dans des moules en fer se transforme en fonte blanche. On peut dire, en général, qu'avec un minerai de bonne qualité, un haut-fourneau donnera de la fonte blanche quand la température ne sera pas très-élevée, et qu'il fournira de la fonte grise riche en silicium quand la chaleur sera très-forte.

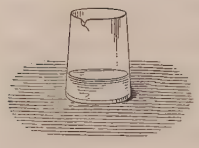
861. **Essai de fer.** — 1° *Par voie sèche.* On commence à déterminer, par un essai préalable au moyen d'un acide, si la gangue est du carbonate de chaux ou de l'argile. Ceci fait, on pèse 30 à 50 grammes du minerai et on les place dans un creuset brasqué (717) avec 20 à 25 grammes de verre ordinaire et avec un peu de chaux si la gangue est argileuse, ou un peu d'argile si la gangue est calcaire. On chauffe au rouge blanc de manière à liquéfier la fonte produite, puis on laisse refroidir, on casse le creuset, on détache le culot et on le pèse.

Cet essai est très-bon parce qu'il est la répétition en petit de l'opération du haut-fourneau, et qu'il fournit une idée exacte du rendement et de la nature de la fonte qu'on obtiendra.

2° *Par voie humide.* M. Margueritte a fait connaître un procédé qui est basé sur la coloration intense du permanganate de potasse et sur sa décoloration par les sels de fer au minimum : le permanganate se décolore parce qu'il cède son oxygène au fer pour le transformer en sel au maximum, et qu'il est ramené à l'état de potasse et de protoxyde de manganèse qui s'unissent à l'acide en présence.

On fait bouillir 2 grammes du minerai avec un grand excès d'acide chlorhydrique qui dissout le fer, puis on introduit dans la liqueur des fragments de zinc ; il en résulte un dégagement d'hydrogène qui réduit tout le fer à l'état de protochlorure. On étend la liqueur avec de l'eau bouillie, de façon à lui faire occuper le volume d'un litre, et on la soumet à l'essai.

On commence par déterminer le titre de la solution de permanganate. A cet effet, on pèse 1 gramme de fer pur (le fil de fer fin est à peu près dans ces conditions), on le dissout dans 20 à 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on étend d'eau bouillie de manière à obtenir un litre de liqueur



(Fig. 317.)

et on verse 100 centimètres cubes (le dixième) dans un vase à fond plat (*fig.* 317). D'autre part, on remplit une burette (*fig.* 318) d'une dissolution de permanganate, on verse cette liqueur dans la solution de fer, en imprimant au vase qui la contient un mouvement giratoire pour faciliter le mélange, et l'on s'arrête au moment où une goutte de permanganate donne à la solution de fer une teinte rose persistante.

(Fig. 318.)

Supposons qu'il ait fallu 8,2 divisions de la burette, on en conclura que 82 divisions de permanganate correspondent à 1 gramme de fer, ou que 1 division de permanganate correspond à $0^{gr},0122$ de fer.

On répétera le même essai sur 100 centimètres cubes de la liqueur obtenue avec le minerai. Supposons que 5,7 divisions de permanganate aient été nécessaires, on en conclura que les trois grammes de minerai renferment $57 \times 0^{gr},0122$ de fer ou $0^{gr},695$ de fer.

Production du fer. — En Angleterre, on a fabriqué dans l'année 1860, 3,887,980,000 kilogr. de fonte; en France, on a obtenu environ le tiers de cette quantité. La valeur de ce produit s'accroît considérablement par son changement en fer, en tôle, en acier; aussi cette industrie représente-t-elle pour notre pays une valeur annuelle de 200 millions au moins.

NICKEL ET COBALT.

862. Ces deux métaux sont inséparables l'un de l'autre, car ils sont aussi semblables que possible. Leur équivalent est identique, 29,5; leur densité est sensiblement la même : 8,86 pour le nickel, 8,50 pour le cobalt.

Ils sont également inséparables du fer; en effet, ils sont extrêmement réfractaires, très-durs, doués comme lui d'une ténacité tout exceptionnelle; ils se forgent à chaud, ils sont magnétiques; on les obtient par la réduction de leurs

oxydes au moyen de l'hydrogène, et ils peuvent être pyrophoriques.

Leurs propriétés chimiques sont celles du fer.

L'un et l'autre forment deux oxydes :

les protoxydes Ni O gris brun... Co O gris de lin, isomorphes avec les protoxydes de zinc et de magnésium.

Les sesquioxydes Ni^2O^3, Co^2O^3, noirâtres, peu stables.

On a annoncé récemment l'existence d'un bioxyde de nickel NiO^2, d'un oxyde salin de cobalt Co^3O^4, et même d'un acide cobaltique CoO^3.

Caractères des sels de protoxyde.

Sels de nickel.	Sels de cobalt.
A froid, leurs solutions sont vertes ; chauffées, elles sont jaunâtres. (*Encre sympathique.*)	A froid, elles sont rosées ou couleur fleur de pêcher ; chauffées, elles sont bleues. (*Encre sympathique.*)
Potasse. — Précipité vert insoluble dans un excès de réactif, ne noircissant pas à l'air mais par le chlore en donnant le sesquioxyde.	Précipité d'abord bleu de sous-sel, puis rose qui brunit à l'air ou mieux en présence du chlore en donnant du sesquioxyde.
Ammoniaque. — Précipité vert se dissolvant dans un excès d'ammoniaque avec production d'une liqueur bleue.	Précipité bleu qui verdit à l'air et qui se dissout peu à peu. Il se forme dans ce cas des combinaisons doubles d'ammoniaque et de sesquioxyde.
Comme pour les sels des métaux précédents, le précipité n'aurait pas lieu en présence des sels ammoniacaux.	idem.
	idem.
	idem.
Carbonates alcalins. — Précipité vert.	Précipité couleur fleur de pêcher.
Sulfures alcalins. — Précipité noir. Ils colorent les fondants en vert.	Précipité noir. Des traces colorent les fondants en bleu ; cette couleur résiste au grand feu.

863. **Préparation du nickel et du smalt ou bleu d'azur.** Le nickel se trouve dans la nature associé à l'arsenic, au soufre et au cobalt dans diverses matières et notamment dans le *kupfernickel*.

On grille ces arséniosulfures réduits en poudre, afin de se débarrasser de la majeure partie de l'arsenic à l'état d'acide arsénieux volatil, et l'on chauffe la masse grillée avec un mélange de carbonate de potasse et de beau sable.

On trouve dans le creuset refroidi un verre d'un bleu magnifique et très-foncé (*smalt*), qui contient tout le cobalt et au fond un culot métallique nommé le *speiss*, qui renferme tout le nickel associé à de petites quantités d'arsenic, de soufre et des métaux étrangers. Le speiss grillé plusieurs fois puis fondu est livré en petits cubes au commerce, où il sert à fabriquer des alliages qui sont peu altérables et qui ont une teinte voisine de celle de l'argent; les principaux sont le maillechort et la petite monnaie belge, qui est un alliage de nickel et de cuivre.

Pour obtenir le bleu d'azur on pulvérise le smalt et on le met en suspension dans l'eau, afin d'en séparer les parties les plus ténues, qui sont les plus belles.

Le cobalt sert encore à préparer le vert de Rinmann, le bleu Thenard, et l'oxyde de cobalt pour la décoration de la porcelaine. Le premier est un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de cobalt; le second s'obtient en calcinant un mélange d'alumine et de phosphate de cobalt.

L'oxyde de cobalt qui sert à préparer ces matières se retire surtout du *cobalt gris*, minéral venant de Tunaberg en Suède, qui ne renferme que de très-petites quantités de nickel. On le pulvérise, on le grille pour chasser la majeure de l'arsenic, et on calcine la masse avec un mélange de soufre et de carbonate alcalin. On obtient une scorie soluble de sulfure double d'arsenic et d'alcali et un culot insoluble de sulfure de cobalt, qui traité par l'acide sulfurique donne du sulfate de cobalt, duquel on extrait l'oxyde de cobalt par un alcali.

Ce moyen, donné par M. Wöhler, peut servir également à retirer les oxydes de nickel et de cobalt des minéraux qui les contiennent ensemble. Il reste alors à séparer ces deux métaux, opération très-difficile, pour laquelle on a indiqué des

moyens nombreux, mais toujours imparfaits ou du moins très-difficiles à réaliser.

ZINC ET COMPOSÉS.

ZINC MÉTALLIQUE.

Zn = 32,75 = 409,37.

864. **Historique. Importance.** — Ce métal n'est connu en Europe que depuis le douzième siècle; on le désigna dans l'origine sous le nom d'*étain des Indes*.

Propriétés physiques. — C'est un métal blanc bleuâtre à texture cristalline, dont la densité est 6,8 quand il est fondu et 7,2 lorsqu'il a été comprimé par le laminoir. Il ne peut être martelé ou laminé ni à la température ordinaire ni au-dessus de 200°, mais vers 140° à 160° on le réduit facilement en feuilles. Il est difficile de le travailler, parce qu'il s'attache à la lime, qu'il *la graisse*, en terme de métier. Il fond vers 410° et il bout vers 1000° à 1050°.

Propriétés chimiques. — Il se recouvre dans l'air humide d'une couche d'hydrocarbonate très-adhérente, qui préserve le reste de toute altération, de sorte que le zinc est un métal résistant bien à l'action de l'air. Comme le fer s'y altère facilement au contraire, M. Sorel a eu l'heureuse idée de recouvrir le fer d'une couche de zinc, en l'immergeant dans du zinc fondu. Le fer préservé par ce moyen se nomme le fer *galvanisé*.

Le zinc brûle dans l'air à la température de son ébullition en produisant une flamme blanc verdâtre éblouissante.

Le chlore, le brome, l'iode, le phosphore, se combinent directement au zinc. Le soufre peut être distillé avec le zinc sans s'altérer, mais ces deux corps s'unissent au rouge.

Le zinc ordinaire décompose l'eau en présence des acides étendus, tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique. (*Préparation de l'hydrogène*). Le zinc distillé plusieurs fois reste inattaqué dans ces conditions, mais il suffit de le toucher avec un métal plus électronégatif que lui pour que l'oxy-

dation ait lieu (143). L'acide azotique donne du protoxyde d'azote et de l'azote en présence du zinc.

Ce métal réagit sur les dissolutions alcalines, surtout à l'aide d'une légère chaleur, en fournissant de l'hydrogène et une combinaison de l'oxyde de zinc avec l'alcali. Cette altération facile du zinc au contact des acides et des bases doit le faire proscrire dans la fabrication des vases culinaires.

Préparation. — On l'obtient pur en distillant un mélange aussi intime que possible d'oxyde de zinc pur et de charbon dans une cornue en grès, et en disposant sous le col de la cornue une terrine pleine d'eau, où le zinc se condense en grenaille. D'ordinaire on se contente de distiller à plusieurs reprises le zinc du commerce; mais comme l'arsenic distille aussi il faut l'avoir préalablement fondu dans un creuset avec du nitre.

Emplois. — Jusqu'à ces années dernières, on ne l'employait guère qu'à la fabrication du laiton, mais depuis trente ans ses usages sont devenus beaucoup plus nombreux, et maintenant sa production dépasse 90,000 tonnes.

On en emploie des quantités considérables pour recouvrir les toits; sa légèreté et son inaltérabilité le rendent précieux pour cet usage. On se contente d'agrafer les feuilles de zinc les unes avec les autres, et l'on se garde bien de les relier par des clous en fer ou par des soudures, parce que le zinc formerait une pile avec ces métaux, et que le zinc, étant l'élément électropositif, s'oxyderait avec rapidité en présence de l'eau pluviale. Le zinc a cependant un inconvénient pour les toitures; s'il se déclare un incendie, le métal brûle et lance des parcelles enflammées qui peuvent étendre le foyer d'inflammation. Enfin, la fabrication du fer galvanisé consomme beaucoup de zinc.

PROTOXYDE DE ZINC.

$$ZnO = 40,75 = 509,37.$$

Synonymes : Fleurs de zinc. Pompholix. Lana philosophica. Nihil album.

865. **Propriétés.** — Ce corps est d'un très-beau blanc. Sous l'influence de la chaleur il prend une teinte jaune qui dispa-

raît par le refroidissement. Le charbon le réduit au rouge blanc,

$$Zn\,O + C = Zn + C\,O.$$

M. Sainte-Claire Deville l'a obtenu cristallisé en faisant passer un courant *lent* d'hydrogène sur de l'oxyde de zinc amorphe fortement chauffé dans un tube de porcelaine. Le zinc réduit par l'hydrogène distille dans les parties moins chaudes, y décompose l'eau, et fournit de l'oxyde cristallisé.

Cette distillation opérée *rapidement* donne de l'eau et du zinc, parce que ce métal est immédiatement entraîné dans les parties froides.

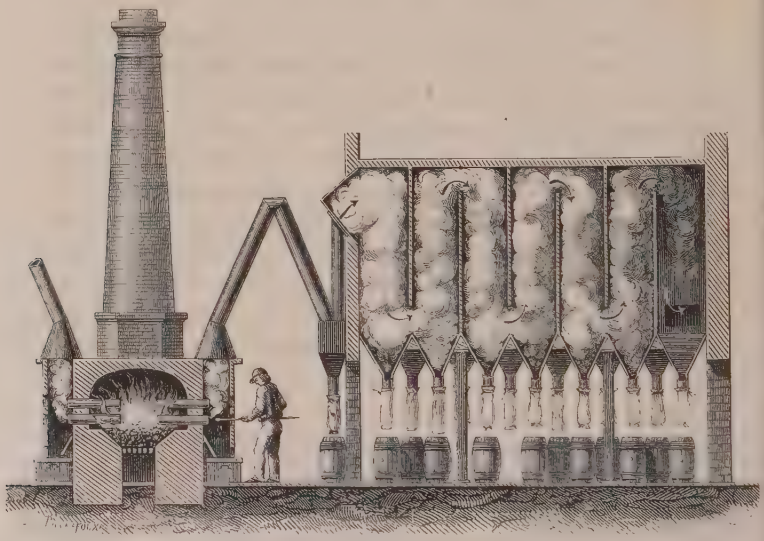
Cet oxyde est isomorphe avec la magnésie, et il forme des sels avec les divers acides, mais il ne fixe pas sensiblement l'acide carbonique de l'air, à moins qu'il ne soit hydraté; il est précipité de ses sels par les alcalis, mais un excès de ces corps le redissout : par conséquent, ce n'est pas une base puissante. Il s'unit à l'alumine pour former un spinelle (813).

Préparation. — Pour l'obtenir dans les laboratoires, on chauffe dans un creuset du zinc jusqu'à ce qu'il commence à se vaporiser et l'on débouche le creuset. Il se forme à la surface du métal des flocons qu'on enlève sans cesse avec une petite cuillère en fer. Les premiers sont rejetés parce qu'ils sont colorés en jaune. Cet oxyde est si léger qu'il s'en répand bientôt des filaments dans l'atmosphère.

866. **Fabrication.** — La céruse (hydrocarbonate de plomb) a été pendant longtemps la seule matière employée pour la peinture en blanc. Guyton de Morveau, se basant sur les dangers qu'offre son maniement, proposa le premier de lui substituer l'oxyde de zinc; mais il ne parvint pas à créer un procédé industriel, à cause du prix élevé du zinc. Cette pensée a été reprise, il y a quinze ans environ, par M. Leclaire, peintre à Paris, et grâce à lui et à l'appui qu'il reçut de la Vieille-Montagne, il existe aujourd'hui une industrie de plus. Le blanc de zinc a sur le blanc de plomb le double avantage de n'être nullement vénéneux et de ne pas noircir au contact des émanations sulfhydriques. Il semblerait qu'en pré-

sence de si précieuses qualités les peintres eussent immédiatement dû encourager cette fabrication, mais il n'en a rien été, tant à cause d'une routine séculaire qu'en raison de ce que le blanc de zinc n'a pas, comme le blanc de plomb, la propriété de rendre siccative l'huile à laquelle on le mêle dans la peinture, et qu'il faut le délayer dans de l'huile qu'on a rendue siccative en la chauffant avec du peroxyde de manganèse ou en la mêlant avec des sels de manganèse.

Le principe de la fabrication est aussi simple que possible : On brûle le zinc dans l'air et l'on condense dans des chambres les flocons d'oxyde de zinc produits.



(Fig. 319.)

Le zinc est placé dans des cornues semblables à celle qu'on emploie dans la fabrication du gaz de l'éclairage (606). Elles sont chauffées par la flamme de la houille qui circule tout autour; un même four en contient de cinq à dix; dans chacune on enfourne 25 à 40 kil. de zinc. Les cornues sont fermées par un bout et ouvertes par l'autre. Le métal fond, puis entre en ébullition; la vapeur métallique rencontre au sortir de la

cornue un courant d'air très-vif appelé, par une haute cheminée, et brûle immédiatement avec une lueur éblouissante. L'oxyde produit est en flocons légers, qui sont entraînés par le courant; mais on a eu soin d'interposer entre l'ouverture de la cornue et la cheminée une longue série de tubes et de chambres en tôle où l'oxyde rencontre des obstacles qui l'arrêtent, si bien que le gaz sortant de la cheminée n'en contient que des quantités très-petites (*fig.* 319).

SULFATE DE ZINC.

$$ZnO, SO^3 + 7HO = 143{,}75 = 1797.$$

SYNONYME : Vitriol blanc.

867. Ce sel est en cristaux efflorescents, isomorphes avec ceux de sulfate de magnésie. Il est soluble dans l'eau, il se décompose au rouge vif en donnant un résidu d'oxyde de zinc.

Le sulfate de zinc se produit en grande quantité dans les piles de Bunsen et de Daniel. On l'obtient en Hanovre, comme produit secondaire, dans le traitement de certains sulfures de cuivre, de plomb et d'argent mêlés de sulfure de zinc. Il a peu d'emplois : en médecine il sert comme caustique léger dans les maladies d'yeux; on en fait usage dans la fabrication des indiennes; enfin, on l'utilise pour désinfecter les liquides des fosses d'aisance quand on les vide, le sulfure de zinc qui se précipite est sans odeur et a une teinte blanche.

Le **carbonate de zinc** (*calamine*) est le meilleur minerai de zinc; il est isomorphe avec le spath d'Islande et les carbonates de fer, de magnésie et de manganèse.

868. Le **chlorure de zinc** est une masse blanche qui fond vers 250° et qui distille au rouge. On le prépare en dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique et en évaporant à sec.

Le chlorure de zinc est employé dans les laboratoires pour former des bains à température élevée. Quand on délaye de l'oxyde de zinc dans son poids d'une solution de chlorure de zinc à 58° Baumé, il se forme au bout de peu de temps un oxy-

chlorure très-dur, insoluble dans l'eau, qui peut être employé pour faire des enduits ou pour prendre des empreintes.

Caractères des sels de zinc. — Les sels de zinc sont incolores; ils ont une saveur caractéristique très-forte définie par le nom de saveur métallique.

Ils donnent avec la potasse, la soude et l'ammoniaque un précipité blanc d'hydrate de protoxyde soluble dans un excès d'alcali. Les sulfures alcalins en précipitent du sulfure de zinc hydraté, dont la teinte blanche est caractéristique; si la liqueur n'est pas acide, ce sulfure se produit même avec l'acide sulfhydrique. Tous les réactifs qui précipitent les sels de zinc donnent naissance à des dépôts blancs, sauf le cyanoferride de potassium, avec lequel on obtient un précipité brun.

Le **sulfure de zinc** (*blende*) Zn S se trouve dans la nature et peut se préparer sous deux formes incompatibles. Il est infusible, il se change en sulfate quand on le grille au rouge sombre, et à une température plus haute il laisse un résidu d'oxyde de zinc.

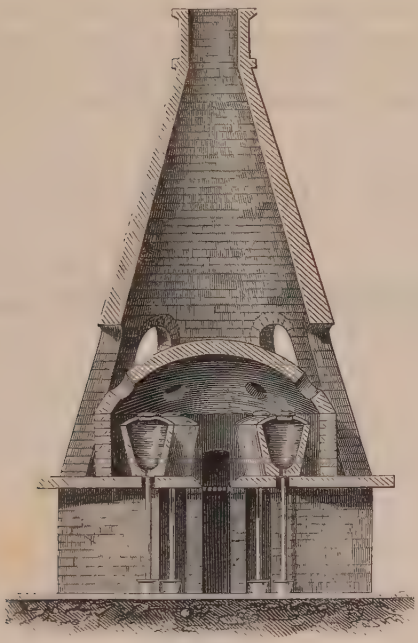
MÉTALLURGIE DU ZINC.

869. Il y a deux minerais de zinc : la calamine ou carbonate de zinc, souvent associé à du silicate, et la blende ou sulfure de zinc.

Principe. — On calcine la calamine, on grille la blende : ces deux traitements donnent de l'oxyde de zinc, qu'on réduit par le charbon.

La calcination a aussi pour but de désagréger la calamine. La houille est le combustible qu'on préfère pour opérer la réduction de l'oxyde, parce que les gaz qu'elle dégage facilitent l'entraînement du métal.

870. **Procédé anglais.** — Le mélange est chauffé dans des creusets dont le couvercle est luté et dont le fond est percé d'un trou par lequel passe un tube en fer qui traverse la grille du fourneau et qui vient déboucher dans un vase plein d'eau (*fig.* 320). Pour que le mélange ne tombe pas dans le tube, son ouverture supérieure est bouchée par un tampon en bois.

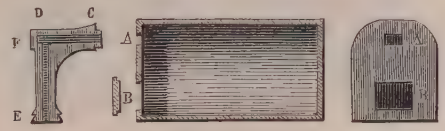


(Fig. 320.)

Quand on chauffe, le bois se charbonne, l'oxyde se réduit et le zinc entre en vapeur. Cette vapeur, n'ayant pas d'autre issue, traverse les pores du bois et vient se condenser dans le récipient.

871. A ce procédé *per descensum* on substitue en Silésie et en Belgique des procédés *per ascensum*.

Procédé silésien. — Le mélange est placé dans de grandes moufles en terre réfractaires chauffées sur la sole d'un fourneau (*fig.* 321). A la partie antérieure sont deux ouvertures A et B; à la première on adapte une allonge coudée à angle droit CDE.

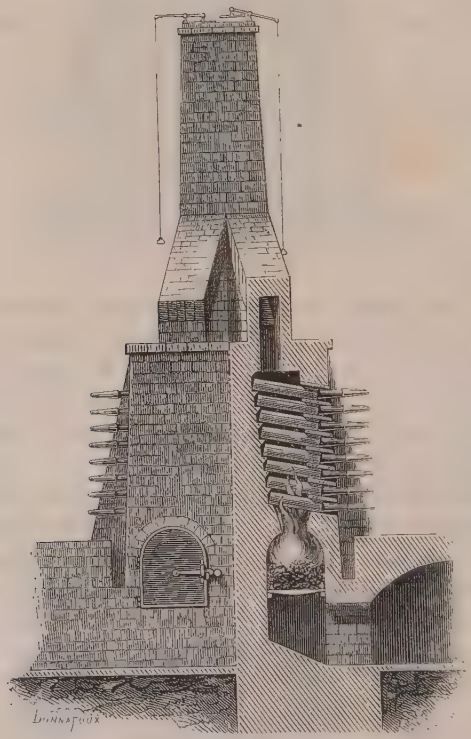


(Fig. 321.)

La porte F est fermée pendant l'opération, elle sert à charger le mélange; on l'ouvre de temps en temps, pour nettoyer le tube. L'ouverture B sert à retirer les résidus. Le zinc distille, et tombe dans des récipients placés au-dessous du tube EF, où on le recueille; on ne peut pas éviter qu'il n'en brûle une certaine quantité.

Procédé belge. — Le mélange est chauffé dans des cylindres A (*fig.* 322) de $1^m,10$ de longueur, fermés à un bout et s'em-

(Fig. 322.)



(Fig. 323.)

manchant par l'autre dans un cône en fonte B où se condense la majeure partie du métal; ce cône s'emboîte lui-même dans un cône en tôle C plus étroit, où se dépose la partie métallique la plus volatile, qui renferme, outre le zinc, un autre métal le cadmium.

Dans les usines de la Vieille-Montagne un appareil est composé de quatre fours ayant la forme d'arche (*fig.* 323). Chaque arche est chauffée par un foyer; les produits de la combustion se rendent dans une cheminée formée de quatre compartiments. Dans chaque four sont placés 40 cylindres sur 8 rangées horizontales. L'inconvénient de ce procédé se devine : les tubes de la rangée inférieure sont trop chauffés si l'on veut opérer complétement la réduction dans les tubes supérieurs, et alors il est difficile de ne pas en casser ou en fondre quelques-uns, ce qui cause un grand déchet dans le rendement total.

CADMIUM.

$$Cd = 56 = 700.$$

872. Ce métal a été découvert en 1818, par Hermann et Stromeyer. Il ressemble au zinc, et il l'accompagne dans ses minerais; comme il est plus volatil que ce métal, il se condense dans la dernière allonge du four belge, et c'est de ce mélange de zinc, de cadmium et de leurs oxydes nommé la *cadmie*, qu'on le retire.

A cet effet, on dissout ces produits dans un excès d'acide sulfurique, et l'on y dirige un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cadmium, qui est insoluble dans les acides, se précipite sous forme d'une belle masse jaune, employée par certains peintres au lieu du jaune de chrome.

Ce sulfure existe dans la nature en prismes hexagonaux, jaunes, isomorphes, avec une des formes de la blende. C'est le seul composé du cadmium utilisé; il peut servir à préparer les autres.

La densité du cadmium est 8,6. Il fond à 360°, et il distille à 860°.

Il brûle dans l'air comme le zinc; l'oxyde produit Cd O est brun. Les sels de cadmium diffèrent surtout des sels de zinc en ce qu'ils précipitent par l'acide sulfhydrique. De plus, le précipité blanc d'oxyde de cadmium hydraté, qu'ils donnent avec la potasse, n'est pas soluble dans un excès de cet alcali.

ÉTAIN, ANTIMOINE, BISMUTH.

873. De même que le magnésium relie les métaux alcalino-terreux aux métaux terreux dont l'aluminium est le type, et aux métaux proprement dits qui se groupent autour du fer, le zinc et le cadmium conduisent sans transition trop brusque à l'étain, à l'antimoine et au bismuth.

Nous avons vu que le zinc et surtout le cadmium précipitent directement par l'acide sulfhydrique, et que le zinc dégage de l'hydrogène au contact des alcalis en formant de véritables sels avec ces bases. Or, ces deux caractères sont beaucoup mieux accusés chez les trois métaux que nous groupons ensemble. Pour les caractériser nettement, on pourrait dire qu'ils constituent la limite entre les métaux et les métalloïdes, car l'antimoine se combine à l'hydrogène, et tous trois forment, en s'unissant avec l'oxygène, des oxydes qui ont plutôt les caractères des acides que ceux des bases, ce qui est le caractère essentiel des métalloïdes.

ÉTAIN ET COMPOSÉS.

ÉTAIN MÉTALLIQUE.

$$Sn = 59 = 737,5.$$

874. Ce métal, connu dès la plus haute antiquité, était dédié à Jupiter : de là le nom de préparations *joviales*, sous lequel on connaît encore certains produits pharmaceutiques.

Propriétés physiques. — C'est un métal blanc comme l'argent; il dégage quand on le frotte une odeur se rapprochant de celle de l'ozone, due probablement à un commencement d'oxydation. Sa densité est 7,30 quand il est fondu. Il

possède une grande flexibilité ; quand on le ploie, on entend un craquement, qui est d'autant plus net que l'étain est plus pur, et qu'on nomme le *cri de l'étain*. Ce métal est susceptible de donner de beaux cristaux quand il se dépose lentement. Pour le montrer, on verse avec précaution de l'eau distillée dans une éprouvette remplie à moitié d'une solution de protochlorure d'étain, et l'on introduit dans ce vase une lame d'étain. On voit au bout de quelques heures des prismes brillants se former sur la lame à la surface d'intersection des deux liquides ; ces cristaux atteignent souvent des dimensions considérables. La lame d'étain se ronge à la place où ils prennent naissance.

Les feuilles d'étain et de fer-blanc sont elles-mêmes formées de cristaux d'étain. On le prouve en immergeant pendant quelques instants une lame de fer-blanc dans de l'eau régale contenant un peu d'eau. La couche d'étain qui est à la surface est dissoute, et les tranches intérieures apparaissent, formées de cristaux ressemblant à de la moire ; on les lave aussitôt avec de l'eau. On réussit mieux en chauffant la plaque avant de la décaper à l'acide. Cette matière, utilisée au commencement de ce siècle comme ornement sous le nom de *moiré métallique*, ne se fabrique plus guère aujourd'hui.

L'étain est très-malléable ; il ne *s'écrouit pas*, c'est-à-dire il ne durcit pas et il ne devient pas cassant pendant le martelage et le laminage. Sa ténacité est faible, son élasticité et sa sonorité à peu près nulles.

C'est le plus fusible des métaux proprement dits ; la température de sa fusion n'est que de 228°, de sorte qu'on peut le couler dans une carte sans craindre qu'il la brûle. Si l'on agite vivement dans une boîte cet étain fondu, il se solidifie en très-petits grains.

875. **Propriétés chimiques.** — L'étain est peu altérable dans l'air à la température ordinaire ; mais quand on le fond, il se recouvre d'une masse oxydée grisâtre. Il décompose l'eau vers le rouge, en donnant du bioxyde d'étain.

Nous avons vu 212) que l'acide nitrique fumant était sans action sur l'étain, que ce réactif un peu plus étendu le chan-

geait avec violence en bioxyde d'étain, et que l'acide très-dilué dissolvait ce métal.

L'étain se combine directement à la plupart des autres métalloïdes, au chlore et au soufre notamment.

L'acide sulfurique ne l'attaque que s'il est concentré et chaud, mais l'acide chlorhydrique le dissout avec rapidité, surtout à l'aide d'une légère chaleur.

Quand on le chauffe avec une solution de potasse ou de soude, l'eau est décomposée : on obtient de l'hydrogène et une combinaison des alcalis avec les oxydes de l'étain.

Emplois. — Comme ce métal ne s'altère pas sensiblement dans l'air et dans l'eau et que ses sels ne sont pas toxiques à petite dose, il est fréquemment employé dans l'économie domestique. On en fabrique des couverts, des plats, des mesures pour les liquides, on le réduit en feuilles minces dont on enveloppe le chocolat, etc.; et quand il s'agit de faire des vases qui doivent aller sur le feu, on recourt encore à lui, car si l'on ne peut pas s'en servir pour construire l'objet lui-même, parce qu'il fondrait, on en recouvre l'intérieur des vases en cuivre ou en tôle qui servent à ces usages.

Le *fer-blanc* est de la tôle étamée; on la fabrique en plongeant la tôle bien décapée et chaude dans des caisses pleines d'étain fondu; pour échauffer la tôle sans l'oxyder on l'immerge pendant quelque temps dans du suif fondu.

L'étamage du cuivre se fait à tout instant sous nos yeux. On commence par décaper la pièce; à cet effet, on la chauffe en la frottant avec du sel ammoniac, qu'on étale avec des tampons d'étoupe. Quand elle est devenue brillante on met de l'étain sur la pièce et on l'étend avec de l'étoupe dès qu'il s'est liquéfié.

OXYDES D'ÉTAIN.

Il existe un protoxyde $Sn\,O$ et un bioxyde $Sn\,O^2$.

PROTOXYDE.

$$Sn\,O = 67 = 837,5.$$

876. Si l'on verse de l'ammoniaque ou un carbonate alcalin dans une solution de protochlorure d'étain, on obtient un précipité blanc de protoxyde hydraté. Il se forme également avec la potasse et la soude, mais un excès de ces bases le dissoudrait pour donner de véritables sels, des stannites. Ces composés sont susceptibles de se dédoubler à chaud et même à froid quand ils sont assez concentrés, d'après l'égalité suivante :

$$2\,(K\,O, Sn\,O) = K\,O, Sn\,O^2 + Sn + K\,O.$$

L'oxyde anhydre $Sn\,O$ affecte trois modifications différentes. Quand on fait bouillir l'hydrate dans de l'ammoniaque, il devient anhydre et il prend une teinte olive. Si l'on chauffe le même hydrate de façon à chasser toute l'ammoniaque, il est d'un beau rouge ; l'expérience réussit très-bien sur une plaque de verre. Enfin, si l'on évapore dans le vide une solution de l'hydrate dans la potasse il se forme des cristaux noirs. La première variété est la seule stable ; l'oxyde rouge est très-fugace, et quand on chauffe l'oxyde noir à 250° il décrépite et se transforme en lamelles olives.

Le protoxyde d'étain anhydre brûle quand on le touche en un de ses points avec un charbon rouge ; la combustion se propage ensuite dans toute la masse, qui brûle comme de l'amadou. Le produit de l'oxydation est l'acide métastannique.

BIOXYDE D'ÉTAIN.

$$Sn\,O^2 = 75 = 937,5.$$

877. On connaît deux modifications de cet oxyde : 1° l'acide *métastannique*, qui se produit quand on attaque l'étain par l'acide azotique ; 2° l'acide *stannique*, qui s'obtient en versant du carbonate de soude dans une solution de bichlorure d'étain.

Ces deux hydrates constituent des poudres blanches, qui sont analogues en apparence, mais qui diffèrent par la composition et par les propriétés.

L'acide métastannique est insoluble dans les acides; sa formule est $Sn^5 O^{10} + 10\,H\,O$. Chauffé à 100° il perd cinq équivalents d'eau; traité par la potasse ou la soude il donne des métastannates dont la formule est

$$M\,O\,4\,H\,O,\ Sn^5\,O^{10}.$$

Ces sels sont incristallisables; ils renferment toujours quatre équivalents d'eau de constitution.

L'acide stannique est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans la plupart des autres acides. Sa formule est $Sn\,O^2\,H\,O$; il se dissout dans la potasse ou dans la soude, en fournissant des stannates,

$$M\,O,\ Sn\,O^2.$$

Les stannates sont cristallisables. Cet hydrate sature donc une quatité de base cinq fois plus forte que le précédent; aussi change-t-on un métastannate dans le stannate correspondant en le faisant bouillir avec un excès d'alcali.

Emplois. — Le bioxyde d'étain est connu des minéralogistes sous le nom de *cassitérite;* il cristallise dans le système du prisme à base carrée, c'est le minerai d'étain. L'acide métastannique communique de l'opalescence aux verres; on l'emploie pour fabriquer les émaux.

SULFURES D'ÉTAIN.

878. Il en existe deux : leur formule est correspondante à celle des oxydes.

L'hydrate du premier, Sn S, est un précipité marron qu'on obtient en traitant un sel de protoxyde d'étain par l'acide sulfhydrique. L'hydrate du second Sn, S^2, se produit quand on fait agir l'acide sulfhydrique sur un sel de bioxyde d'étain.

Le bisulfure d'étain anhydre a été découvert par les alchimistes. On le connaît sous le nom d'*or mussif.*

On l'obtient en sublimant au bain de sable dans une fiole à fond plat un mélange de 12 p. d'étain, de 6 p. de mercure, de 6 p. de sel ammoniac et de 7 p. de soufre (*fig.* 324).

(Fig. 324)

Le mercure a un double objet : il dissout l'étain, puis en se volatilisant il entraîne le bisulfure d'étain. Le sel ammoniac sert également à sublimer l'or mussif dans les parties moins chaudes : sans cette précaution, le bisulfure resterait au fond du vase et se décomposerait en sulfure Sn S et en soufre.

Le sulfure forme des écailles brillantes, jaunes comme l'or, s'écrasant sous les doigts et très-onctueuses au toucher. Il a servi longtemps à bronzer le bois et à recouvrir les coussins des machines électriques.

CHLORURES D'ÉTAIN.

879. Ces composés sont au nombre de deux ; leurs formules sont correspondantes à celles des oxydes et des sulfures. On n'emploie pas d'autres dissolutions d'étain que les leurs.

Protochlorure d'étain. Sn Cl + 2 H O. — Ce composé est connu sous le nom de *sel d'étain*. C'est un corps solide, à saveur styptique désagréable, formé de petites aiguilles cristallines. Il se dissout dans un peu d'eau, mais il se décompose au contact d'un grand excès de ce liquide à moins qu'on n'y ait préalablement ajouté de l'acide chlorhydrique ; le corps qui se précipite est un oxychlorure.

Son pouvoir réducteur est la base de ses propriétés et de ses emplois. Il ramène le bichlorure de mercure successivement à l'état de protochlorure et à celui de métal. Il réduit l'or à l'état métallique.

Le sel d'étain est utilisé dans la teinture pour modifier

quelques couleurs, mais surtout pour *ronger*, en certains points d'une étoffe, les couleurs obtenues avec les sesquioxydes de fer et de manganèse. Il se forme un sel de protoxyde, qui se dissout et qui est enlevé par l'eau.

On obtient le sel d'étain en attaquant l'étain par l'acide chlorhydrique et en évaporant jusqu'à cristallisation.

880. **Bichlorure d'étain.** $Sn\,Cl^2$. — Ce corps est un liquide incolore, très-fumant, nommé souvent la *liqueur fumante de* Libavius. Sa densité est 2, 2; il bout à 120°.

Il est extrêmement avide d'eau, et il s'y combine avec un bruissement très-marqué. Si l'on n'emploie qu'un peu d'eau on obtient des cristaux d'un hydrate, $Sn\,Cl^2 + 5\,H\,O$, qui se décomposent par la chaleur en acide métastannique et en acide chlorhydrique. Lorsqu'on emploie une plus forte quantité d'eau, ces cristaux ne se forment pas ou du moins ils se dissolvent.

Ce chlorure fournit des composés définis avec le phosphure d'hydrogène, avec l'ammoniaque et avec un grand nombre de chlorures.

On le prépare en faisant passer un courant de chlore sec dans une cornue contenant de l'étain. La réaction se déclare à une faible température (*fig.* 325).

(Fig. 325.)

On fabrique pour la teinture un mélange solide des deux chlorures d'étain nommé la *composition d'étain*, en traitant le métal par de l'eau régale, dont la composition varie suivant l'usage qu'on veut faire du produit.

Emplois. — La composition d'étain sert au teinturier pour changer le rouge de la cochenille en rouge écarlate, au décorateur de verres et de porcelaines pour fabriquer le *pourpre de Cassius.*

Depuis ces dernières années on prépare de grandes quantités de bichlorure d'étain pour obtenir la fuchsine et d'autres couleurs dérivées de l'aniline.

Caractères des dissolutions d'étain :

1° Protochlorure.	2° Bichlorure.
Potasse. — Précipité blanc soluble dans un excès de potasse, noircissant par la chaleur.	Précipité blanc soluble dans un excès, ne noircissant pas par la chaleur.
Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.	Précipité blanc soluble dans un excès d'ammoniaque.
Acide sulfhydrique. — Précipité marron soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.	Précipité jaune clair soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.
Sels de mercure d'or. — Sont réduits.	Ne sont pas réduits.

Un mélange de ces deux chlorures donne un précipité pourpre ou marron dans les sels d'or en dissolution même très-étendue.

MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN.

881. **Minerai.** — Le minerai d'étain est l'oxyde SnO^2 (cassitérite). Il se trouve en filons dans le quartz et dans les roches granitiques, ou au milieu de sables d'alluvion provenant de la désagrégation de ces roches. Les gisements principaux sont dans l'Inde à Malacca et à Banca, en Saxe, en Bohême, dans le comté de Cornouailles. Il en existe une mine à la Villeder, près de Ploërmel en Bretagne; elle occupait 300 ouvriers il y a quatre ans, elle est peu active aujourd'hui.

Préparation mécanique. — Si l'oxyde d'étain est en roche, les morceaux sont triés à la main et séparés, en mi-

nerai bon à traiter de suite, en gangue, qu'on rejette, et en fragments à purifier mécaniquement. Cette préparation consiste en un bocardage, puis en un lavage sur des tables dans un courant d'eau qui entraîne le quartz, le granite, etc.; l'oxyde d'étain reste sur les tables, en raison de sa grande densité.

Quelquefois la dureté des blocs est telle qu'il faut les griller d'abord pour qu'il soit possible de les briser.

La roche pilée ou les sables naturels sont, après ce lavage, grillés avec soin dans un four à réverbère, afin d'oxyder les sulfures et les arséniosulfures divers qui accompagnent l'oxyde d'étain, puis le produit du grillage est fondu s'il ne s'est pas agrégé pendant ce grillage, auquel cas il faut le bocarder de nouveau.

Réduction. — La réduction s'opère soit dans un four à réverbère, soit, plus ordinairement, dans un four à manche (petit fourneau à cuve qui a de 3 à 6 mètres de hauteur) (*fig.* 326).

(Fig. 326.)

On charge le minerai et la houille par couches alternatives, et l'on donne le vent. La réduction a lieu par le carbone et par l'oxyde de carbone.

L'étain fondu et les scories se rendent dans un creuset extérieur B ; on enlève les scories, et quand le creuset est rempli de métal, on l'écoule par un trou de coulée dans un autre creuset ou dans une marmite de fonte, où on l'agite avec des tiges de bois vert pour réduire l'oxyde dissous. On puise ensuite le métal avec des cuillers de fer, et on le coule dans des lingotières.

On raffine cet étain en le chauffant faiblement sur la sole inclinée d'un petit four à réverbère. Il s'opère une liquation ; l'étain fond le premier, entraînant une faible proportion des métaux étrangers. L'opération répétée plusieurs fois donne le métal sensiblement pur.

L'étain vaut 200 à 220 fr. les cent kilogrammes. La France en consomme à peu près 2000 tonnes. La production annuelle de l'étain est environ de 9000 tonnes.

ANTIMOINE ET COMPOSÉS.

ANTIMOINE MÉTALLIQUE.

Sb (du latin *stibium*) = 120,6[1] = 1057.

882. L'antimoine a été découvert par Basile Valentin. C'est un métal blanc, à reflet légèrement bleu, qui est tellement cassant qu'on peut le piler dans un mortier.

Sa grande tendance à la cristallisation, la forme rhomboédrique de ses cristaux le rapprochent des métalloïdes et justifient l'expression de *demi-métal* par laquelle les anciens chimistes le désignaient. Il cristallise si facilement par fusion que la surface des pains d'antimoine est recouverte

(1) On admet en général que 120,6 représente le double équivalent de l'antimoine ; il est préférable de considérer ce nombre comme l'équivalent, parce qu'alors les composés de l'antimoine ont des formules correspondantes à celle des composés analogues de l'arsenic et du phosphore.

d'une cristallisation étoilée, rayonnant du centre à la circonférence et offrant l'aspect des feuilles de fougère.

Pour purifier l'antimoine du commerce, on peut employer divers moyens. Le meilleur consiste à tenir fondu pendant une heure, dans un creuset, un mélange de 16 partie d'antimoine, de 1 p. de sulfure et de 2 p. de carbonate de soude. Le culot obtenu est fondu de nouveau avec son poids de soude.

Le sulfure d'antimoine a pour objet de transformer les métaux étrangers en sulfures : il se forme du sulfure de sodium, de l'arseniate de soude et des sulfures doubles très-fusibles de sodium et de fer, de sodium et de cuivre, qui forment la scorie.

Sa densité est 6,7. Il fond vers 430°. Il est volatil au rouge blanc, et il peut être distillé dans un gaz inerte.

Propriétés chimiques. — Ce métal, à peu près inaltérable dans l'air à la température ordinaire, brûle lorsqu'il est porté au rouge en répandant une fumée blanche d'oxyde. Quand on fait l'expérience en laissant tomber de l'antimoine rouge d'une assez grande hauteur sur le carreau, il jaillit de toutes parts des globules incandescents, et l'on se trouve au bout de quelques instants dans une épaisse fumée, où il ne faut pas rester, parce que les composés de l'antimoine sont dangereux à respirer.

Ce corps brûle dans le chlore et il s'unit à la plupart des métalloïdes.

L'acide chlorhydrique concentré l'attaque peu, l'acide sulfurique, qui est à peu près sans action sur ce corps quand il est étendu ou froid, réagit vivement sur lui lorsqu'il est concentré et bouillant. L'acide azotique le change à la température ordinaire en acide antimonique. L'eau régale le dissout.

OXYDES D'ANTIMOINE.

On en connaît deux : l'oxyde $Sb\,O^3$ et l'oxyde $Sb\,O^5$.

OXYDE D'ANTIMOINE.

883. Cet oxyde est dimorphe, comme son analogue l'acide arsenieux, et de plus les deux formes sont les mêmes que celle

de cet acide : on devrait donc l'appeler *acide antimonieux.*

Il est insoluble dans l'eau, fusible et volatil. Le carbone et l'hydrogène le réduisent facilement.

On l'obtient à l'état hydraté, comme le protoxyde d'étain, en versant du carbonate de soude dans la dissolution du chlorure correspondant. Si l'on chauffe, cet hydrate devient anhydre.

On connaît en pharmacie un produit, nommé les *fleurs argentines d'antimoine,* qui est formé par cet oxyde uni à une certaine quantité du composé SbO^5, et qu'on a cru longtemps être un oxyde particulier SbO^4, auquel on donnait le nom d'acide antimonieux. Pour préparer ce corps, on fond de l'antimoine dans un têt recouvert d'un autre : l'air pénètre entre les deux vases et forme de longues aiguilles satinées à la surface du métal.

ACIDE ANTIMONIQUE.

884. Quand on traite l'antimoine par l'acide azotique on obtient une poudre blanche, qui est l'acide antimonique SbO^5, HO. Ce corps est monobasique, ce qui revient à dire qu'il ne donne qu'une seule classe de sels, MO, SbO^5.

On utilise en médecine comme contro-stimulant le biantimoniate de potasse $KO, 2\,SbO^5 + 6HO$ sous le nom *d'antimoine diaphorétique lavé.* Pour le préparer on jette dans un creuset rouge un mélange intime de 1 partie d'antimoine et de 2 parties de nitre, et on soumet la matière obtenue (*antimoine diaphorétique non lavé*) à des lavages prolongés à l'eau froide.

Lorsqu'on verse du perchlorure d'antimoine dans l'eau, il se forme un précipité blanc, qui diffère du précédent, car il a pour formule $SbO^5, 2HO$; c'est l'acide *métaantimonique.* Il donne avec les alcalis deux séries de sels :

les métaantimoniates neutres $2MO, SbO^5$,
les métaantimoniates acides $MO\,HO, SbO^5$.

Le métaantimoniate acide de potasse sert à reconnaître la soude.

Pour le préparer (M. Frémy) on chauffe l'antimoniate de potasse dans un creuset d'argent, avec un grand excès de potasse ; on lave avec de l'eau pure le produit obtenu, et c'est le résidu de ce lavage qu'on dissout au fur et à mesure du besoin dans de l'eau à 40° ou à 50°.

Ces acides chauffés se transforment en une poudre jaune pâle, qui se détruit au rouge en donnant un mélange des deux composés oxygénés de l'antimoine.

SULFURES D'ANTIMOINE.

Il existe deux composés correspondant aux deux oxydes.

885. **Protosulfure d'antimoine.** — Ce corps est une substance naturelle (*stibine*) grise, métallique, cristalline, qu'on rencontre en filons dans les terrains anciens et qui est le minerai d'antimoine. Il est très-fusible, sa densité est 4,6, et il peut se volatiliser.

Chauffé dans l'air il en absorbe l'oxygène et donne des oxysulfures de composition variable, qu'on désigne par les noms de *verre d'antimoine*, de *crocus*, de *safran des métaux*, *de foie d'antimoine*.

L'hydrogène, le fer et d'autres métaux réduisent ce corps. L'acide chlorhydrique l'attaque, dégage de l'acide sulfhydrique et laisse un résidu de chlorure d'antimoine (338).

On obtient ce sulfure à l'état hydraté sous forme de flocons orangés en versant de l'acide sulfhydrique dans une solution très-acide de chlorure d'antimoine. C'est un sulfacide, car il se dissout dans l'ammoniaque et dans les sulfures alcalins.

Le **persulfure d'antimoine** hydraté (acide sulfoantimonique) $Sb\,S^5$ est un corps jaune rougeâtre, qui prend naissance quand on dirige un courant d'acide sulhydrique dans une solution de perchlorure d'antimoine.

886. **Kermès.** — Le kermès a été découvert par Glauber. L'indiscrétion d'un élève fit connaître à La Ligerie, chirurgien de Paris, le secret de la préparation de cette substance, secret que le gouvernement français lui acheta en 1720, à la suite d'une guérison qui fit grand bruit.

Ce n'est pas une substance unique, mais bien un mélange assez complexe.

On l'obtient soit en faisant bouillir le protosulfure d'antimoine avec un carbonate alcalin, soit en fondant ce sulfure (3 p.) avec du carbonate de potasse (8 p.) (Berzelius).

Le premier procédé est préférable. Voici les doses suivies en pharmacie (procédé Cluzel) :

On porte à l'ébullition dans une chaudière en fonte 250 p. d'eau ordinaire, on y ajoute successivement 22 p. 5 de carbonate de soude cristallisé et 1 p. de sulfure d'antimoine en poudre fine.

On fait bouillir pendant deux heures, on laisse déposer quelques instants, on enlève par décantation la liqueur claire, et l'on jette le reste sur des filtres.

Le lendemain on trouve tout le kermès déposé dans ces liquides ; on le jette sur des filtres, on le lave et on le sèche dans une étuve à une température peu élevée.

Théorie. — Le carbonate de soude réagit sur une partie du sulfure d'antimoine pour donner de l'acide carbonique, du sulfure de sodium et de l'oxyde d'antimoine, de sorte qu'il y a dans la liqueur quatre corps binaires. Ils réagissent entre eux pour former deux composés ternaires :

1° Un sulfosel renfermant. . . . . $Sb S^3$ et Na S,
2° Un sel contenant. . . . . $Sb O^3$ et Na O.

L'eau détruit ces composés (727) ; par le refroidissement il se précipite à la fois du sulfure $Sb S^3$ renfermant un peu du sulfure Na S, et de l'oxyde $Sb O^3$ contenant un peu de l'oxyde NaO. Ce précipité complexe est le kermès.

S'il en est ainsi, la liqueur doit renfermer les sels complémentaires. En effet, quand on y verse un acide (chlorhydrique, sulfurique, acétique) il se dégage de l'acide sulfhydrique provenant du sulfure alcalin, et il se dépose un précipité rougeâtre, nommé le *soufre doré d'antimoine*, qui renferme encore de l'oxyde, mais surtout du sulfure d'antimoine.

Le kermès est une poudre brune, d'un aspect velouté, qu'on fraude souvent avec de la brique, de l'oxyde de fer et du

soufre doré. Quand il est pur il se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur est incolore ; agité avec de l'ammoniaque il la colore s'il renferme du soufre doré.

CHLORURES D'ANTIMOINE.

Il en existe deux : leurs formules correspondent à celle des oxydes et des sulfures.

PROTOCHLORURE D'ANTIMOINE.

$$Sb\,Cl^3 = 227{,}1 = 2838.$$

SYNONYME : beurre d'antimoine.

887. C'est une substance incolore, d'apparence cristalline et grasse, fondant à 73°, volatile au rouge sombre. Elle est déliquescente, elle se dissout dans une petite quantité d'eau, mais elle précipite quand on étend davantage ; le précipité blanc qu'on obtient est un oxychlorure, qu'on nomme en pharmacie la poudre d'Algaroth. On lui attribue souvent la formule $Sb\,Cl^3 + 2\,Sb\,O^3$ ou $Sb\,O^2\,Cl$, mais sa composition doit varier avec la proportion d'eau, et même après des lavages prolongés le précipité serait de l'oxyde d'antimoine.

On prépare ce chlorure en chauffant le sulfure $Sb\,S^3$ avec de l'acide chlorhydrique ; cette réaction est celle qui donne l'acide sulfhydrique le plus pur (338) :

$$Sb\,S^3 + 3\,H\,Cl = Sb\,Cl^3 + 3\,H\,S.$$

Le liquide restant dans le ballon est distillé dans une cornue en verre. On laisse perdre les produits distillés tant qu'ils répandent des fumées à l'air et qu'une goutte du liquide passé ne se solidifie pas en tombant sur un corps froid ; quand ce point est atteint on adapte à la cornue un récipient, et l'on chauffe vivement. Le protochlorure distille sous forme d'un liquide visqueux, qui se solidifie par le refroidissement.

Emplois. — Le beurre d'antimoine sert comme caustique, notamment dans les cas de morsures par les chiens enragés et de piqûres par les animaux venimeux. Il sert à préparer

la poudre d'Algaroth, et il est le point de départ de la fabrication de la plupart des composés antimoniaux.

PERCHLORURE D'ANTIMOINE, $SbCl^5$.

C'est un liquide toujours un peu jaunâtre, volatil et très-fumant. L'eau le décompose :

$$SbCl^5 + 5HO = SbCl^5 + 5HCl.$$

On l'obtient en dirigeant un courant de chlore sec sur l'antimoine placé dans une cornue. L'action se déclare à froid. Ce corps cède facilement deux des cinq équivalents de chlore qu'il contient (580).

ANTIMONIURE D'HYDROGÈNE.

888. L'antimoine est un lien entre les métalloïdes et les métaux bien tranchés, car il commence à montrer le rudiment des caractères distinctifs de ces deux classes de corps. En effet il donne un oxyde SbO^3, qu'on peut classer parmi les bases, car il se dissout dans les acides, mais c'est à peine s'il peut fournir des sels ; d'autre part, il s'unit à l'hydrogène, mais l'antimoniure d'hydrogène n'a jamais été isolé. On sait seulement qu'il se produit un composé gazeux d'antimoine et d'hydrogène quand on verse une solution d'antimoine dans un appareil à hydrogène. Comme ce corps a les allures de l'hydrogène arsenié on lui attribue la même formule.

On en obtient une assez forte proportion en traitant par l'acide sulfurique étendu un alliage de 2 ou 3 p. d'antimoine et de 1 p. de zinc.

889. **Caractères des sels de sesquioxyde d'antimoine.** — Ces caractères s'appliquent au chlorure $SbCl^3$, sur lequel on les vérifie d'ordinaire.

Ces composés sont vénéneux. Ils donnent avec la potasse et la soude un précipité blanc, soluble dans un grand excès de ces réactifs, mais insoluble dans l'ammoniaque.

Ils fournissent avec les carbonates alcalins des sesquioxydes hydratés et de l'acide carbonique.

Ils précipitent en jaune orangé par l'acide sulfhydrique dans une liqueur acide ; ce sulfure est acide, car il se dissout dans les sulfures alcalins.

MÉTALLURGIE DE L'ANTIMOINE.

890. Le minerai de ce métal est le sulfure $Sb\,S^3$. On commence par le débarrasser de sa gangue en le chauffant dans un creuset percé dans le fond. Le sulfure entre seul en fusion, on le recueille dans des vases placés au-dessous.

Ce sulfure purifié, qu'on appelle le *minerai cru d'antimoine*, est grillé dans un four à réverbère. Il en résulte un oxysulfure, qu'on fond avec un mélange de charbon et de carbonate de soude, ce qui donne de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, une scorie de sulfure de sodium et un culot d'antimoine connu dans le commerce sous le nom de *régule* d'antimoine.

BISMUTH ET COMPOSÉS.

BISMUTH MÉTALLIQUE.

$Bi = 212 = 2650.$

891. C'est un métal blanc, un peu rougeâtre, à cassure lamelleuse. On ne peut pas le travailler, parce qu'il se pulvérise avec facilité ; sa densité est 9, 8 ; il est diamagnétique.

Il fond à 264° en se contractant, car les parties encore solides restent à la surface du bain. C'est de tous les métaux celui qui cristallise le mieux et le plus aisément par voie de fusion (34) ; on obtient des trémies irisées des plus belles couleurs, parce qu'elles sont recouvertes d'une pellicule d'oxyde très-mince qui décompose la lumière. Ces cristaux sont des rhomboèdres dont les angles sont si voisins des angles droits qu'ils paraissent cubiques.

Le bismuth, inaltérable dans l'air sec, s'oxyde faiblement

dans l'eau. Il brûle au rouge en donnant l'oxyde BiO^3. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne réagissent sur lui que s'ils sont concentrés et bouillants, tandis que l'acide azotique le transforme facilement en azotate de bismuth.

Le bismuth contient souvent de l'arsenic et du soufre. Pour l'en débarrasser, on le fond deux ou trois fois avec un vingtième de son poids de nitre et on le chauffe au rouge; l'arsenic et le soufre restent dans la scorie à l'état d'arseniate et de sulfate de potasse.

OXYDES DE BISMUTH.

On en connaît deux; leurs formules sont BiO^3, BiO^5. Le premier se prépare soit en grillant le métal, soit en calcinant l'azotate, soit en le précipitant à l'état d'hydrate de ses sels et en le faisant bouillir avec de la potasse.

Il a une teinte jaune, une grande densité, 8,2. Il fond avec facilité en un liquide huileux, qui perce rapidement les creusets.

L'oxyde BiO^5 est un corps sans importance, qu'on obtient à l'état de bismuthate en faisant passer un courant de chlore dans une solution de potasse tenant en suspension l'hydrate précédent; on le précipite ensuite par l'acide azotique.

SELS DE BISMUTH.

392. **Azotate neutre** $BiO^3, 3AzO^5 + 3HO$. — C'est un sel blanc, qui cristallise en beaux primes incolores. Il se dissout dans un peu d'eau; mais quand on étend davantage la liqueur, il se forme un précipité d'azotate très-basique de bismuth.

On le prépare en jetant peu à peu 1 p. de bismuth en poudre dans 3 p. d'acide azotique à 35°. L'action est des plus violentes, et il se dégage des torrents de vapeur rutilantes.

893. **Sous-nitrate de bismuth.** — Pour le préparer, on évapore au bain de sable le produit de l'attaque du bismuth par l'acide azotique, jusqu'à ce qu'il commence à se former un dépôt. On verse cette liqueur dans quarante fois environ son poids d'eau, puis on ajoute peu à peu de l'ammoniaque jus-

qu'à ce que les liqueurs ne rougissent presque plus le tournesol. On lave le précipité par décantation, on le recueille sur un filtre, on le laisse égoutter et on le sèche.

Ce corps, désigné autrefois sous le nom de *magistère de bismuth*, est une poudre blanche, inodore, insipide, fréquemment usitée comme antidiarrhéique.

Chlorure de bismuth $BiCl^3$. — C'est une matière fusible, déliquescente, qu'on obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur du bismuth. L'eau le transforme en un oxychlorure BiO^2Cl, nommé le *blanc de perle*.

Caractère des sels de bismuth. — Ils sont incolores, décomposables par l'eau en un sel très-acide qui reste dissous et en un sel basique qui se dépose. Ils donnent avec la potasse un précipité blanc qui ne se dissout pas dans un excès de réactif. Ils fournissent avec l'acide sulfhydrique un précipité noir qui est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

MÉTALLURGIE.

Le bismuth se rencontre dans la nature à l'état natif, par suite sa métallurgie est des plus simples. On le chauffe dans des tubes en fer inclinés; il fond, et sa gangue reste dans le tube.

PLOMB ET COMPOSÉS.

PLOMB MÉTALLIQUE.

Pb = 103,50 = 1293,75.

894. **Propriétés physiques.** — Le plomb est un métal gris bleuâtre, dont la mollesse est telle qu'il laisse une trace grise sur le papier et qu'il est rayé par l'ongle. Il est très-malléable ; sa très-faible tenacité limite sa ductilité ; il ne s'écrouit pas sous l'influence du marteau ou du laminoir. Sa densité est de 11,3. On peut l'obtenir en octaèdres réguliers par fusion ; il fond vers 335°, il émet des vapeurs au rouge.

895. **Propriétés chimiques.** — Ce métal qui est brillant lorsqu'on vient de le couper se ternit rapidement à l'air, par suite de la formation d'une pellicule grise de sous-oxyde Pb^2O. Quand on le chauffe dans l'air à une température supérieure à celle où il fond, sa surface commence par s'iriser, puis il se recouvre d'une poudre jaunâtre de protoxyde.

Lorsqu'on abandonne du plomb avec de l'eau de pluie ou de l'eau distillée, on voit bientôt des cristaux blancs d'hydrocarbonate de plomb se former dans le liquide ; une certaine quantité de plomb est alors en dissolution dans l'eau, qui devient dangereuse pour l'alimentation.

Heureusement cette action n'a pas lieu sensiblement lorsque l'eau contient des sels et notamment des sels de chaux, car on serait obligé de renoncer à l'emploi des réservoirs et des tuyaux en plomb pour conserver et conduire les eaux de source et de rivière.

L'acide sulfurique étendu attaque si peu le plomb à froid qu'on se sert de ce métal pour former les chambres de préparation de l'acide sulfurique et pour concentrer cet acide ; si l'on pouvait opérer à l'abri de l'air l'action serait à peu près nulle. L'acide sulfurique concentré et bouillant réagit sur ce métal en dégageant de l'acide sulfureux.

L'acide chlorhydrique se comporte comme l'acide sulfurique.

L'acide azotique est le véritable dissolvant du plomb, comme il était celui du bismuth : il se forme de l'azotate de protoxyde.

Les acides organiques sont par eux-mêmes sans action sur le plomb, mais en présence de l'air ils en dissolvent des proportions sensibles ; aussi, comme les sels de plomb sont vénéneux, doit-on le proscrire rigoureusement dans la confection des vases culinaires.

Emplois. — La mollesse du plomb en fait un métal qu'aucun autre ne pourrait remplacer pour faire les conduites d'eau et de gaz. La confection de ces tuyaux repose elle-même sur cette mollesse, et elle est analogue à celle des tubes de vermicelle. Voici le principe de cette opération : on entretient du plomb fondu dans un réservoir dont le fond est un piston mobile et, au moyen d'une presse hydraulique, on comprime ce piston. Le plomb est alors chassé hors du réservoir; on le force à passer dans un tube en fer portant au centre une tige pleine. Le plomb se solidifie dans l'espace annulaire et il en résulte par conséquent un tube qui est sans soudure ; ce fait peut être vérifié sur les tuyaux ordinaires.

OXYDES DE PLOMB.

On en connaît quatre :

le sous-oxyde . . . . . Pb^2O.
le protoxyde. . . . . PbO.
le bioxyde. . . . . PbO^2.
et le minium. . . . . $Pb^3O^4 = 2PbO, PbO^2$.

Il est rare que le minium ait cette composition définie ; le plus souvent il est constitué par un mélange en proportions variables de protoxyde et de bioxyde de plomb.

Sous-oxyde Pb^2O. — Cet oxyde sans aucune importance ne donne pas de sels, parce qu'il se décompose en plomb et en protoxyde de plomb quand on le met en présence des acides. Ce n'est cependant pas un mélange de plomb et de protoxyde, car agité avec du mercure il ne perd pas du plomb, et mis en contact avec de l'eau sucrée il n'abandonne pas du protoxyde, qui est soluble dans ce liquide.

On l'obtient en calcinant de l'oxalate de plomb à 300° environ :

$$2(PbO, C^2O^3) = CO + 3\,CO^2 + Pb^2O.$$

PROTOXYDE.

$$PbO = 111{,}75 = 1393{,}75.$$

SYNONYMES : massicot quand il n'a pas été fondu. / litharge quand il est en écailles obtenues par fusion.

896. **Propriétés.** — L'oxyde de plomb est une poudre jaune, très-lourde (massicot), qui fond au rouge et qui se solidifie par le refroidissement en écailles (litharge).

Il est très-facilement réduit par l'hydrogène et le charbon.

L'eau n'en dissout que des traces ; cette solution verdit le sirop de violette, et l'acétate de plomb tribasique $3\,PbO, C^4H^3O^3$ présente une réaction alcaline : donc c'est un oxyde basique. Il se combine aux acides en formant des sels bien définis ; il a de l'affinité pour la silice, et il donne quand on le chauffe avec ce corps des silicates très-fusibles : aussi la litharge perce-t-elle facilement les creusets où on la chauffe pendant quelque temps. Exposé à l'air il en absorbe l'acide carbonique.

L'oxyde de plomb est précipité de ses sels par la potasse et la soude ; mais un excès de ces bases le redissout en produisant des composés qu'on a nommés les *plombites*. La chaux et les autres bases fortes se combinent au protoxyde de plomb ;

le plombite de chaux sert à teindre les cheveux : il se forme du sulfure de plomb par l'action du soufre des cheveux sur le plomb renfermé dans le sel.

Quand on verse de l'ammoniaque dans un sel de plomb on obtient un précipité blanc, qui est un hydrate de protoxyde ; ce composé est soluble dans un excès de potasse, mais si on le fait bouillir avec une dissolution faible de cet alcali il devient anhydre, et il est susceptible d'affecter des teintes variant du jaune au brun et au rouge, suivant la température, la vitesse du refroidissement et la dilution de l'alcali.

897. **Préparation.** — L'oxyde de plomb anhydre se prépare soit en calcinant l'azotate ou le carbonate, soit en grillant le plomb à l'air; ce dernier moyen est le seul usité.

Le massicot est produit dans les arts sur une grande échelle pour la fabrication du minium. Pour l'obtenir on fond le plomb dans des fours à reverbère dont la sole est légèrement creusée, et on l'entretient à une température inférieure au rouge, pour que l'oxyde ne puisse pas fondre. Il se forme des croûtes d'oxyde, qu'on enlève avec des râbles. Ce massicot brut renferme beaucoup de plomb ; on le broie sous des meules, et on soumet la poudre à un courant d'eau qui passe dans plusieurs bassins successifs; le plomb se dépose dans le premier, et le massicot passe dans les suivants, où il se dépose à son tour.

La litharge se produit en grand dans la coupellation des plombs argentifères. Elle est tantôt jaune et tantôt rouge. M. Leblanc a constaté que ces différences tenaient à la rapidité plus ou moins grande du refroidissement. Ce chimiste a observé aussi que la litharge maintenue en fusion au contact de l'air ou de l'oxygène dissout des proportions notables de ce dernier gaz. Cet oxygène se dégage en totalité quand la litharge se solidifie ; mais si le refroidissement est brusque et que la masse soit considérable, il peut en résulter une véritable explosion.

Emplois. — Le protoxyde de plomb est employé pour faire la céruse et les sels de plomb. La litharge est la base des emplâtres ; le massicot sert spécialement à fabriquer le minium.

BIOXYDE.

$$PbO^2 = 119{,}75 = 1493{,}75.$$

Synonyme : acide plombique, oxyde puce de plomb.

898. Cet oxyde a une couleur brune foncée. Il est peu stable, et il se comporte comme un oxydant énergique; si l'on frappe vivement, dans un mortier métallique, sur un mélange de 1 p. de soufre et de 6 p de cet oxyde, la masse prend feu en donnant du sulfate de plomb. Il absorbe l'acide sulfureux avec énergie en fournissant ce même sel, et nous avons vu qu'on tirait parti de cette propriété pour séparer l'acide sulfureux de l'acide carbonique; au contact de l'acide sulfurique il dégage de l'oxygène. On l'emploie en chimie organique comme réactif oxydant.

M. Frémy a montré qu'il se combinait aux alcalis pour former des sels; ces composés sont peu stables. On obtient le plombate de potasse en faisant bouillir dans un creuset d'argent du bioxyde de plomb avec une solution concentrée de potasse; il se dépose par le refroidissement des cubes incolores, dont la formule est $KO, PbO^2 + 3HO$. Ces cristaux, solubles dans une eau alcaline, se détruisent dans l'eau pure et régénèrent le bioxyde de plomb.

Pour préparer l'acide plombique on fait bouillir du minium avec de l'acide azotique étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce que la couleur rouge de l'oxyde ait fait place à une teinte brune foncée, puis on filtre. L'oxyde puce reste sur le filtre, et il s'écoule une liqueur qui dépose en se refroidissant des cristaux incolores d'azotate de plomb;

$$2PbO, PbO^2 + 2(AzO^5HO) = PbO^2 + 2(PbO, AzO^5).$$

On lave l'oxyde sur le filtre et on le dessèche.

MINIUM.

La préparation de l'acide plombique vient de nous montrer que le minium était du plombate de protoxyde de plomb.

899. **Fabrication.** — Le massicot bien débarrassé de plomb par lévigation, puis égoutté, est placé dans des petites caisses en tôle et maintenu à 300° environ dans l'étage supérieur des fours à massicot.

A cette température, une oxydation partielle a lieu sous l'influence du courant d'air, mais l'action est lente, et alors la richesse de la nuance tient à la durée de l'opération : de là les noms de minium à *un feu*, à *deux feux*. Quelle que soit la durée de l'oxydation le minium ne renferme jamais plus d'un équivalent de bioxyde pour deux équivalents de protoxyde ; de plus, il faut se garder de trop chauffer, car si l'on atteint la température de fusion du protoxyde de plomb, on régénère de la litharge.

Composition. — On peut dire que le minium a pour formule $2\,PbO, PbO^2$, car l'oxydation ne va pas au delà de ce terme, et de plus, quand on fait bouillir avec de l'acétate neutre de plomb du minium renfermant une proportion plus forte de protoxyde, cet excès d'oxyde de plomb se dissout avec facilité.

M. Fremy a montré d'ailleurs que si l'on fait réagir l'une sur l'autre des dissolutions de plombate et de plombite de potasse et qu'on sature ensuite l'alcali par de l'acide azotique, on obtient un précipité jaune de minium hydraté, qui chauffé légèrement se transforme en un très-beau minium, dont la formule est $2\,PbO, PbO^2$.

On connaît sous le nom de *mine orange* une variété très-estimée de minium, qui se prépare en calcinant de la céruse à une température modérée.

Propriétés. — Le minium est une poudre rouge vif ou légèrement orangée. La chaleur le transforme en oxygène et en protoxyde, la lumière le noircit. Il est décomposé en bioxyde et en protoxyde par l'action des acides.

Emplois. — On l'utilise pour colorer la cire à cacheter et les papiers, pour faire des luts dans les machines à vapeur, pour enduire le fer et le préserver de l'oxydation.

La fabrication du cristal en consomme de grandes quantités ; on préfère le minium à la litharge, pour deux rai-

sons. La litharge contient souvent du cuivre, dont il ne faut que des traces pour donner au cristal une teinte verdâtre. Elle peut renfermer du plomb métallique, ou tout au moins elle est très-facilement réduite par les gaz combustibles du foyer et par les matières organiques qui sont dans les substances qu'on emploie : or, on sait que de faibles quantités de plomb colorent en noir le cristal. Au contraire, en se transformant en protoxyde, le minium dégage de l'oxygène, qui s'oppose à la réduction.

SELS DE PROTOXYDE DE PLOMB.

AZOTATE DE PLOMB.

$$PbO, AzO^5 = 165{,}50 = 2068{,}75.$$

900. Ce sel cristallise en octaèdres réguliers, peu solubles dans l'eau froide, car l'eau n'en dissout que le septième de son poids.

Il présente trois réactions importantes : la première est sa décomposition par la chaleur, que nous avons utilisée pour préparer l'acide hypoazotique (226) et pour analyser l'acide azotique (215),

$$PbO, AzO^5 = PbO + O + AzO^4.$$

La seconde est la production d'azotate basique, ce qui est un fait très-rare. Si l'on fait bouillir une dissolution d'azotate de plomb avec du protoxyde de ce métal, il se dépose par le refroidissement des écailles nacrées dont la composition est représentée par la formule :

$$2\,PbO, AzO^5\,HO.$$

L'azotate de plomb possède enfin la propriété de se réduire partiellement quand on le fait digérer pendant un certain temps vers 70° ou 80° avec un équivalent de plomb. Ce métal se dissout peu à peu, et la liqueur jaunit; elle dépose par refroidissement des lamelles jaunes peu solubles, dont la for-

mule brute est $2\,PbO\,AzO^4 + HO$, mais qu'on doit considérer comme un sel double renfermant de l'acide azoteux et de l'acide azotique, en raison de sa décomposition par les alcalis.

L'azotate de plomb se prépare en dissolvant à chaud du plomb dans de l'acide azotique étendu de son volume d'eau.

SULFATE DE PLOMB.

$$PbO, SO^3 = 151{,}50 = 1893{,}75.$$

901. Ce sel est remarquable par sa blancheur, par son insolubilité à peu près complète dans l'eau pure et par son indestructibilité sous l'influence de la chaleur.

Il est le résidu de la préparation de l'acétate d'alumine, sel employé comme mordant en teinture, qu'on prépare avec l'acétate de plomb,

$$3\,(PbO, C^4H^3O^3) + Al^2O^3, 3\,SO^3 = 3\,(PbO, SO^3) + Al^2O^3, 3(C^4H^3O^3).$$

Ce sel est très-facilement réductible par l'hydrogène, par le charbon et par le sulfure de plomb; cette dernière action est mise à profit dans la métallurgie du plomb.

Le sulfate de plomb commence à être utilisé dans la fabrication des cartes porcelaine et des papiers peints, et on pourrait lui donner un débouché en l'employant à faire le silicate de plomb, qui entre dans la composition du cristal. Il sert quelquefois à frauder la céruse.

CARBONATE DE PLOMB.

Le carbonate de plomb PbO, CO^2 est une matière qu'on rencontre dans la nature en cristaux incolores, isomorphes avec l'arragonite, et qu'on peut préparer à l'état amorphe en versant un carbonate alcalin dans un sel de plomb. Ce sel est sans importance.

CÉRUSE.

Synonyme : blanc de plomb, blanc d'argent.

902. La céruse est un hydrocarbonate de plomb dont la composition est variable, mais se rapproche cependant de celle du composé,

$$PbOHO + 2(PbO,CO^2).$$

Ce corps est blanc, doué d'un pouvoir *couvrant* considérable ; la chaleur le détruit en donnant de la mine orange (minium) si l'on chauffe faiblement, et de la litharge si l'on élève plus haut la température. La céruse, comme tous les sels de plomb, noircit sous l'influence des émanations sulfhydriques, par suite de la formation du sulfure de plomb, qui est noir. Cette fâcheuse propriété est cause de l'altération des peintures au blanc de plomb; l'eau oxygénée, l'acide hypochloreux peuvent à la rigueur être employés pour la restauration des peintures au plomb, car ces agents transforment le sulfure de plomb en sulfate, qui est blanc et à peu près insoluble dans l'eau.

La céruse possède les propriétés vénéneuses des sels de plomb, et l'absorption de la poussière de ce corps amène chez les ouvriers *les coliques de plomb* et les autres phénomènes qui caractérisent l'intoxication par le plomb. Il est vrai d'ajouter qu'aujourd'hui l'on prend dans les usines des précautions minutieuses, de sorte que ces accidents sont devenus très-rares.

Depuis un certain nombre d'années le blanc de plomb a trouvé un rival dans le blanc de zinc (866), dont nous avons fait ressortir l'innocuité ; et un nouvel auxiliaire, le blanc de baryte, commence à être jeté sur les marchés en concurrence avec les blancs de plomb et de zinc. Malgré ces causes de dépréciation, la fabrication de la céruse est très-florissante, en raison de la routine, du pouvoir couvrant de cette matière et de la propriété qu'elle possède au suprême degré de faire sécher l'huile dans laquelle on la délaye et de masquer la couleur jaunâtre de ce liquide.

La céruse est souvent mêlée avec du sulfate de plomb, du sulfate de baryte et de la craie. Elle ne se dissout pas entièrement dans l'acide acétique ou dans l'acide nitrique étendu quand elle contient un des deux premiers composés ; si le sel étranger est du sulfate de plomb, le dépôt insoluble bien lavé précipite en noir par l'acide sulfhydrique. Pour reconnaître la présence de la craie, on verse de l'acide sulfhydrique dans la solution ; le plomb se précipite à l'état de sulfure. On filtre, et l'on verse de l'oxalate d'ammoniaque dans le liquide qui s'écoule ; s'il y a de la chaux, on obtient un précipité blanc.

903. **Fabrication.** — La céruse est sans contredit le blanc employé avec l'huile le plus anciennement connu. Pline en décrit avec clarté la fabrication, et, chose singulière, le procédé romain est identique avec celui que les Chinois et les Japonais suivent aujourd'hui.

Deux procédés sont employés en Europe. Tous deux reposent sur le principe suivant :

On détermine la production d'un acétate de plomb *basique*, et l'on fait réagir de l'acide carbonique sur ce sel. La quantité d'oxyde de plomb qui surpasse la proportion nécessaire pour former l'acétate neutre se précipite à l'état de céruse, et l'acétate *neutre* est régénéré.

Procédé hollandais. — L'acétate basique s'obtient avec le plomb, l'air et le vinaigre ; la chaleur et l'acide carbonique sont fournis par la fermentation du fumier. Voici la manière dont on opère (*fig.* 327) :

(Fig. 327.)

On roule des lames minces de plomb en spirale de telle sorte que les surfaces soient espacées, et on place chacune de ces lames dans un creuset verni à l'intérieur qui porte un rebord au tiers de sa hauteur.

On verse du vinaigre de basse qualité au fond de ces pots, et on les range côte à côte sur une couche de fumier de cheval. On couvre ces vases avec des lames de plomb, sur lesquelles on établit des feuilles de plomb et des planches

en bois. Sur ce plancher on dispose de nouvelles couches de fumier et de pots jusqu'à ce qu'on ait atteint une hauteur de 5 à 6 mètres, de sorte qu'on opère environ sur dix mille kilogrammes de plomb à la fois.

La fermentation se déclare bientôt, et la température s'élève même au-dessus de 100° à certains moments.

Au bout de vingt-cinq à trente-cinq jours, suivant la température et la qualité du fumier, la fosse est vidée, et les lames sont soumises à un battage qui sépare les écailles de céruse des parties du métal non attaquées, cette opération, qui était autrefois très-insalubre, parce qu'elle se faisait à la main, s'opère aujourd'hui par des moyens mécaniques dans des appareils clos. Les écailles sont broyées à l'eau sous des meules en pierre, et la pâte qui en résulte est versée dans des pots coniques en terre poreuse, qu'on porte dans des séchoirs.

Cette mise en pots et surtout la séparation des pains de céruse sèche sont les opérations où les ouvriers sont le plus exposés aux émanations plombifères; malheureusement les peintres tiennent par habitude à avoir la céruse à cet état.

La théorie de l'opération est la suivante : La fermentation dégage de la chaleur et de l'acide carbonique. L'acide acétique est vaporisé, et le plomb est transformé par l'action simultanée de l'air et de l'acide acétique en acétate basique que l'acide carbonique décompose en acétate neutre et en céruse.

Au lieu de produire la chaleur et l'acide carbonique par la fermentation du fumier, on peut les obtenir par la fermentation du tan ou par l'emploi d'un combustible comme le faisaient les Romains.

2° **Procédé Thenard.** — On verse dans une cuve de la litharge et de l'acide pyroligneux, en ayant soin que l'oxyde de plomb soit en excès pour qu'il se produise de l'acétate tribasique; on décante le liquide dans un bassin à large surface, et on y fait dégager de l'acide carbonique impur, obtenu en faisant passer un courant d'air à travers une colonne de coke ou de charbon de bois incandescent. La céruse se dépose; on fait repasser le liquide surnageant dans la première cuve,

où on le retraite par de la litharge, et on recommence; de sorte qu'on perd seulement la faible quantité d'acide acétique qui imbibe la céruse.

Cette céruse est plus blanche que celle qui est fournie par le procédé précédent, mais elle est moins dense et elle *couvre* moins, parce que la précipitation ayant lieu dans des liqueurs étendues la céruse a une texture légèrement cristalline et possède une certaine transparence.

Ce procédé, découvert par Thenard en 1801, a été appliqué à Clichy par Roard : de là les noms de procédé de Clichy ou Roard, sous lesquels on le désigne quelquefois.

M. Pallu a établi à Portillon, près de Tours, une usine qui est dirigée aujourd'hui avec le plus grand succès par M. Bruzon, et où le procédé Thenard a subi de nombreux perfectionnements.

L'oxyde employé est le massicot brut obtenu par le grillage du plomb; les appareils où se produisent l'acétate basique et la céruse sont disposés de façon que la circulation des liquides y soit continue, de sorte que la formation du sous-acétate et de la céruse est incessante.

Pour donner à cette céruse la densité qu'ont les écailles du procédé hollandais, on la sèche à demi et on la soumet à l'action d'une batterie de pilons en bois. Elle redevient liquide sous le choc ; on la reçoit dans des moules qu'on porte au séchoir.

Cette céruse est très-blanche, et elle a pris sous l'action du pilon une compacité comparable à celle que l'on obtient par le procédé hollandais. Les ouvriers sont complétement à l'abri des poussières.

En Angleterre on broie de la litharge avec 1 pour 100 d'acétate neutre dissous, et l'on soumet à un courant de gaz carbonique ce mélange étalé en couches minces dans des auges.

CHROMATES DE PLOMB.

904. Lorsqu'on verse une solution de nitrate ou d'acétate de plomb dans du chromate de potasse dissous, on obtient

des précipités jaunes, qu'on connaît sous le nom de *jaune de chrome.*

Le jaune sera clair si l'on précipite à froid une solution peu étendue du chromate neutre par trois fois et demie son poids du sel de plomb ; la teinte sera jaune orangé si le chromate est moins étendu et que l'on emploie deux fois et demie son poids du sel de plomb. On produira des jaunes encore plus foncés en opérant à chaud et en ajoutant au précipité un peu de chaux éteinte. Enfin, on formera un chromate basique connu sous le nom de *vermillon* de chrome en traitant le chromate de plomb par une dissolution de potasse caustique ou en faisant bouillir dans l'eau 15 parties de chromate jaune avec 2 parties de chaux.

SULFURE DE PLOMB.

$$PbS = 119{,}50 = 1493{,}75.$$

Synonymes : galène, alquifoux.

905. La galène est le minerai de plomb. Elle cristallise dans le système cubique; ses cristaux sont gris bleuâtre foncé et doués de l'éclat métallique. Elle est souvent argentifère; elle se présente alors en cristaux à petites facettes. Sa densité est de 7,5. Elle fond au rouge, et peut être volatilisée à une très-haute température.

L'oxygène la transforme au rouge en sulfate et en oxyde; l'acide nitrique concentré la change en sulfate; l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique l'attaquent plus difficilement.

La galène est réduite par le fer :

$$PbS + Fe = Pb + FeS.$$

Cette réaction sert de base à l'extraction du plomb et à l'essai des galènes.

La galène est employée par les potiers, sous le nom d'*alquifoux*, pour former un vernis de silicate de plomb à la surface des poteries communes.

On peut obtenir un autre sulfure de plomb, Pb^2S, en fondant de la galène avec du plomb métallique.

CHLORURE DE PLOMB.

906. Quand on verse de l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble dans un sel de plomb, on obtient une poudre blanche de chlorure à peine soluble dans l'eau froide. Ce corps se dissout mieux dans l'eau bouillante, et se précipite alors en cristaux nacrés. Il fond à une température inférieure au rouge.

Ce chlorure s'unit à l'oxyde de plomb; si l'oxyde est en excès on obtient des couleurs employées par les peintres. Les produits nommés jaune *minéral*, jaune de *Turner*, jaune de *Paris*, jaune de *Vérone*, jaune de *Cassel*, sont des oxychlorures de plomb. Ce dernier est formé d'un équivalent de chlorure pour 7 équivalents d'oxyde; on l'obtient en fondant dix parties de litharge avec une partie de chlorhydrate d'ammoniaque.

Iodure de plomb PbI. — Ce corps se précipite en poudre jaune très-belle quand on verse de l'iodure de potassium dans un sel de plomb dissous. Il faut plus de 1200 parties d'eau froide pour en dissoudre une; il est plus soluble dans l'eau chaude, surtout en présence de l'acide iodhydrique et des iodures alcalins, et il s'en sépare par le refroidissement en belles paillettes hexagonales d'un jaune d'or.

Antimoniate de plomb. — On connaît sous le nom de *jaune de Naples* un composé difficile à préparer, qui renferme du plomb, de l'antimoine et de l'oxygène.

Stannate de plomb. — Ce composé se nomme vulgairement la *potée d'étain;* il sert surtout à polir les glaces et le cristal. On le fabrique en grillant dans un four à réverbère un alliage de 100 parties de plomb et de 57 parties d'étain.

CARACTÈRES DES SELS DE PLOMB.

907. Les sels de plomb ont une saveur sucrée; elle est tellement développée dans l'acétate qu'on le nommait autrefois *sucre de Saturne.*

Ces sels sont vénéneux, même à petite dose, et ils produisent des coliques qu'on appelle *coliques saturnines*, de *plomb*, des *peintres*. Le plomb passe dans tout le corps; aussi ne peut-on guérir ces affections, comme on l'avait espéré, par des limonades sulfuriques, parce que cet acide ne trouve plus le poison dans l'estomac et dans les intestins.

Potasse, soude. Précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. Précipité blanc insoluble.

Acide sulfurique, sulfates. Précipité blanc très-peu soluble dans l'eau.

Acide chlorhydrique, chlorures. Précipité blanc notablement soluble dans l'eau bouillante.

Acide iodhydrique, iodures. Précipité jaune.

Acide sulfhydrique. Précipité noir insoluble dans les sulfures alcalins.

Chromates alcalins. Précipité jaune.

Tous ces composés noircissent en présence de l'acide sulfhydrique.

MÉTALLURGIE DU PLOMB.

Principes. — Le minerai de plomb est la galène. Sa préparation mécanique est très-longue; elle repose sur les mêmes principes que celle de l'oxyde d'étain (881), parce que la galène possède une grande densité.

Le minerai préparé est traité par deux méthodes principales : 1° la méthode par réaction; 2° la méthode par réduction.

908. **Procédé par réaction.** — On l'emploie quand les galènes sont riches et peu siliceuses, comme à Poullaouen en Bretagne, et en Angleterre.

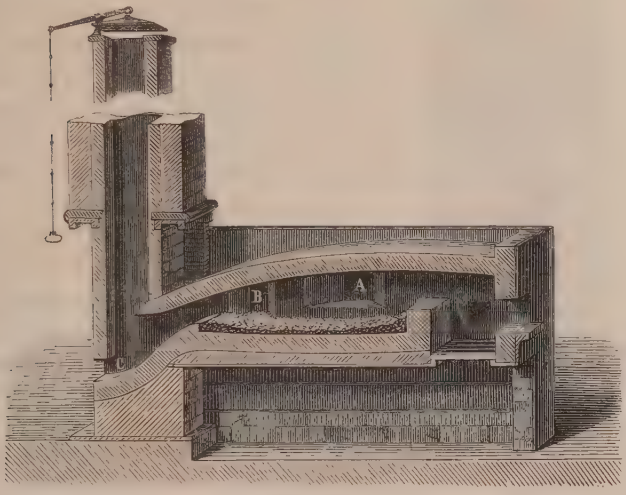
Principes : 1° La galène est transformée par un grillage incomplet en sulfate et en oxyde de plomb;

2° Le sulfure non oxydé réagit sur le sulfate et sur l'oxyde pour donner du plomb :

$$PbS + 2PbO = SO^2 + 3Pb.$$
$$PbS + PbO,SO^3 = 2SO^2 + 2Pb.$$

Ces deux séries de phénomènes se réalisent dans un four

à réverbère qui présente cette particularité que la sole est déprimée en son milieu (*fig.* 328).



(Fig. 328.)

On recouvre cette sole d'une couche peu épaisse de minerai, on laisse ouvertes les portes latérales A B, et on agite la masse avec des ringards afin qu'elle se grille uniformément au conctact de l'air qui pénètre par ces ouvertures.

Après quelques heures, on ferme ces portes, et l'on chauffe plus fortement; il se produit du plomb et une *matte* Pb^2S, qui fondent et se rendent dans un bassin de réception. La matte surnage, on la sépare et on la fait repasser dans le four.

909. 2° **Procédé par réduction.** — Lorsque la galène est très-siliceuse, comme dans le Harz, on ne peut pas faire usage de la méthode précédente, parce qu'une quantité notable du plomb formerait une scorie de silicate.

Principe. La galène est réduite par le fer :

$$PbS + Fe = Pb + FeS.$$

L'opération s'exécute dans un four à cuve de 6 à 7 mètres

de hauteur (*fig.* 329). Le gueulard est surmonté d'une cheminée sinueuse C C′, etc., destinée à condenser une grande quantité de vapeurs plombifères. Le minerai mêlé à de la ferraille et à des fondants est jeté par l'ouverture qui est à la naissance de cette cheminée; le plomb se réduit, fond ainsi que les scories, et ces liquides se réunissent dans un bassin. On enlève les scories, et quand le bassin est rempli de matières métalliques on les fait écouler dans un autre. Elles se divisent en deux couches. Celle qui est au-dessous est du plomb, qu'on coule dans des lingotières. La couche supérieure est un mélange de sulfure de fer, de sous-sulfure de plomb $Pb^2 S$ et d'autres sulfures, qu'on nomme une *matte*.

(Fig. 329.)

La matte est grillée, puis fondue avec du fer, du charbon et des scories. L'oxyde de plomb est réduit par le charbon, le sulfure par le fer et l'oxyde de fer est changé par la silice des scories en silicate de fer.

Le plomb de cette deuxième opération est surnagé par une seconde matte qu'on traite comme la première, et ainsi de suite.

Souvent ce plomb est argentifère. On en extrait l'argent par des procédés spéciaux (964).

910. **Essai de la galène.** — On chauffe dans un assez grand creuset de terre 500 grammes de potasse solide. Quand cette potasse est en fusion on y fait tomber peu à peu 100 grammes de galène, puis on agite avec une tige en fer jusqu'à ce qu'on ne voie plus de globules de plomb se former sur la tige. On chauffe alors un peu plus fort pendant cinq à dix minutes, pour que le plomb se réunisse en culot et on laisse refroidir. Quand la masse est solidifiée on casse le creuset, on détache le culot, on le bat au marteau pour séparer la

scorie qui a pu s'attacher, et on pèse le résidu métallique, qui doit être mou et malléable.

CUIVRE ET COMPOSÉS.

CUIVRE MÉTALLIQUE.

Cu = 31,75 = 396,87.

911. **Propriétés physiques.** — Le cuivre est un métal d'un très-beau rouge; il possède une saveur et une odeur désagréables.

Il a pour densité 8,8 quand il a été fondu; cette densité s'élève jusqu'à 8,95 quand on le soumet au laminoir. Sa malléabilité, sa ductilité et sa tenacité sont considérables.

Il fond vers 1100°, et il émet des vapeurs sensibles à une haute température, car la flamme se colore en vert; mais le métal éprouve une perte de poids extrêmement faible.

912. **Propriétés chimiques.** — Le cuivre, inaltérable dans l'air sec, se recouvre à l'air humide d'une couche verdâtre d'hydrocarbonate du cuivre (vert-de-gris, patine).

La présence d'un acide, fût-il très-faible, comme le vinaigre, ou un corps gras, active cette oxydation, et il en résulte un sel de cuivre; chacun a remarqué la teinte verte que prend l'huile avec laquelle on lubréfie les pièces des machines à vapeur. Comme les composés du cuivre sont vénéneux, on ne doit pas conserver ou chauffer des aliments dans des vases en cuivre non étamés.

L'ammoniaque favorise aussi l'oxydation du cuivre; car si l'on fait passer une solution de cette base sur du cuivre placé dans une allonge, la liqueur s'écoule colorée en bleu, et elle devient très-foncée après quelques passages sur ce métal. Si l'on fait cette expérience en agitant pendant quelque temps du cuivre avec une solution d'ammoniaque dans un grand flacon plein d'air, le liquide se colore en bleu foncé, la température s'élève, des fumées blanches d'azotite d'ammo-

niaque se déclarent, et l'atmosphère du vase ne contient bientôt plus d'oxygène.

La réaction est assez complexe ; il se forme surtout l'azotite et l'azotate d'une base renfermant les éléments de l'ammoniaque et de l'oxyde de cuivre. Ce liquide jouit de la singulière propriété de dissoudre la cellulose. (M. Schweitzer).

Quand on chauffe le cuivre à l'air il prend d'abord la teinte amarante du sous-oxyde Cu^2O, puis la teinte noire du protoxyde CuO.

Le soufre s'unit au cuivre avec incandescence.

L'azote, le carbone et l'hydrogène ne réagissent pas sur ce métal.

L'acide chlorhydrique bouillant attaque à peine le cuivre.

L'acide sulfurique ne réagit sur ce métal que lorsqu'il est concentré et chaud : il se forme de l'acide sulfureux (288) et c'est le mode de préparation de ce gaz. L'acide nitrique même étendu dissout le cuivre. Il se produit du bioxyde d'azote (232) ; c'est le procédé par lequel on se procure ce gaz.

L'action de ces acides est beaucoup plus énergique si l'air intervient.

Ces réactions rattachent le cuivre au plomb et au bismuth.

Préparation. — Le cuivre du commerce contient ordinairement de petites quantités d'étain, de plomb, d'argent et surtout de fer. Pour le purifier il faut faire cristalliser plusieurs fois de sulfate de cuivre, puis mettre la solution de ce sel en contact avec des lames de fer. Le cuivre se précipite ; on le laisse pendant quelque temps en digestion avec de l'acide chlorhydrique, puis on le lave, on le sèche et on le fond avec un peu d'oxyde de cuivre et de borax. L'oxyde précipite le peu de métal étranger qui reste encore et le borax dissout l'oxyde de cuivre.

OXYDES DE CUIVRE.

Il n'existe que deux oxydes bien connus. Ce sont :

le sous-oxyde ou oxydule Cu^2O, nommé souvent le protoxyde,
le protoxyde — CuO — bioxyde.

On a signalé aussi l'existence d'un bioxyde CuO^2 et d'un acide cuivrique CuO^3.

SOUS-OXYDE.

$$Cu^2O = 71{,}50 = 893{,}75.$$

913. Cet oxyde se trouve dans la nature en octaèdres réguliers; il présente une belle teinte amarante, surtout quand il est réduit en poudre ou quand il existe en couche mince sur le cuivre, qu'on nomme alors le *cuivre rosette*.

Il ne s'unit pas directement aux acides, mais il se détruit :

$$Cu^2O + SO^3HO = CuO,SO^3 + Cu + HO.$$

Cependant on obtient certains de ses sels en réduisant ceux de l'autre oxyde.

Il se dissout dans les verres en leur communiquant une teinte rouge de sang, dont on tire parti pour la coloration de ces matières. Les verres rouges de Bohême et des anciens vitraux lui doivent probablement leur belle nuance. L'aventurine artificielle est un verre coloré, parsemé de paillettes cubiques de cuivre, qu'on fabrique en ajoutant du silicate de protoxyde de fer à du verre coloré en bleu par l'oxyde CuO. Le cuivre est réduit et le fer passe au maximum d'oxydation.

Préparation. — On prépare ce corps en faisant bouillir avec du sucre une dissolution d'acétate de cuivre $CuO,C^4H^3O^3$. L'oxyde est réduit par la matière organique, et comme les sels d'oxydule du cuivre sont très-peu stables, leur oxyde se précipite.

On obtient un hydrate de ce composé en versant de la potasse dans une solution de sous-chlorure Cu^2Cl; il se forme un précipité jaune, qui se dissout dans l'ammoniaque. La liqueur ne se colore pas si l'on agit à l'abri de l'air, mais elle se teinte en bleu dès que l'oxygène intervient, en se transformant en oxyde CuO.

PROTOXYDE.

$$CuO = 39{,}75 = 496{,}87.$$

914. **Propriétés.** — Ce corps est noir. Il colore les verres en bleu verdâtre.

Ce composé est réduit très-facilement par le carbone et l'hydrogène. Aussi l'emploie-t-on pour doser la carbone et l'hydrogène dans les matières organiques; il se forme de l'acide carbonique et de l'eau, que l'on pèse.

La réduction de cet oxyde par l'hydrogène s'accompagne d'une vive incandescence; ce qui prouve que le dégagement de calorique produit par la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène est supérieur à l'absorption de chaleur qui résulte de la dissociation du cuivre et de l'oxygène.

Préparation. — Ce corps se prépare soit en grillant le cuivre à l'air dans un têt placé sur des charbons rouges, soit en traitant le cuivre par l'acide azotique et en calcinant l'azotate formé.

On l'obtient à l'état hydraté quand on verse de la potasse en excès dans la dissolution d'un sel de cuivre; il se précipite en flocons blanc bleuâtre, et il est si peu stable qu'il noircit en se déshydratant lorsqu'on le chauffe vers 70° ou 80° au sein de la liqueur où il a pris naissance. M. Péligot a obtenu un hydrate cristallisé d'un très-beau bleu turquoise en versant une dissolution de potasse dans la dissolution très-étendue d'un sel de cuivre dans l'ammoniaque.

Ces hydrates d'oxyde de cuivre se dissolvent dans l'ammoniaque en lui communiquant une belle teinte bleue.

SELS DE CUIVRE.

SULFATE DE CUIVRE.

$$CuO,SO^3 + 5HO = 124{,}75 = 1559{,}37.$$

Synonymes : couperose bleue, vitriol bleu.

915. **Propiétés.** — Ce sel cristallise en prismes obliques à base de parallélogramme, d'un beau bleu; ces cristaux sont

transparents, mais ils s'effleurissent à l'air. A 100° ils perdent quatre de leurs équivalents d'eau ; le cinquième ne se sépare qu'à une température plus élevée, et le sel anhydre qu'on obtient est incolore ; quand on verse de l'alcool dans sa solution aqueuse, il se précipite également incolore, parce qu'il est anhydre. Au contact de l'eau, il reprend son eau de cristallisation et sa couleur. Il se décompose au rouge en oxyde de cuivre et en un mélange d'acide sulfurique, d'oxygène et d'acide sulfureux.

Ce sel est soluble dans 2 parties d'eau chaude et dans 4 parties d'eau froide.

Il est isomorphe avec les sulfates de fer, de zinc, de nickel et de cobalt ; ces mélanges cristallisent avec 5 ou 7 équivalents d'eau, suivant que le sel de cuivre ou que les autres prédominent dans la liqueur.

Le vitriol bleu du commerce renferme ordinairement du vitriol vert ; pour le purifier, on ajoute à la liqueur un peu d'acide azotique pour peroxyder le fer, et l'on évapore à sec. On reprend par l'eau ; le sel de cuivre se dissout, et presque tout le fer se sépare à l'état d'un sous-sulfate de peroxyde insoluble. Enfin, on fait bouillir la liqueur avec de l'hydrate d'oxyde de cuivre, qui précipite le reste de fer.

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une solution de sulfate de cuivre, il se forme un précipité blanc bleuâtre qui se dissout dans un excès de réactif en communiquant au liquide une magnifique teinte bleue, qu'on nomme le *bleu céleste*. Si la liqueur est très-concentrée, elle dépose peu à peu de très-beaux cristaux bleus d'un sulfate qui a pour base non plus l'oxyde Cu O, mais un produit beaucoup plus complexe renfermant les éléments de cet oxyde et ceux de l'ammoniaque ; cette base s'appelle *l'oxyde ammonio-cuprique*. Nous verrons en chimie organique de nombreux exemples de ces ammoniaques composées.

916. **Fabrication.** — On peut préparer ce sel en chauffant de l'acide sulfurique avec du cuivre. Cette opération se fait surtout dans l'affinage des métaux précieux.

On se sert encore des feuilles de cuivre qui proviennent du

doublage des navires et qui ont été corrodées par l'eau de mer. On les chauffe au rouge dans des fours, et on les saupoudre avec du soufre, qui forme du sulfure de cuivre. On ouvre alors les portes du four pour y laisser pénétrer l'air; le sulfure de cuivre se change en sulfate, qu'on dissout ensuite en trempant les feuilles dans de l'eau chaude légèrement acidulée.

On le prépare surtout en grillant les sulfures de cuivre naturels. L'oxygène se fixe sur le sulfure et le transforme en sulfate, que l'on dissout dans l'eau et que l'on fait ensuite cristalliser.

Emplois. — Le sulfate de cuivre sert à produire les autres sels de cuivre, à teindre en violet, en lilas et en noir, et à faire certaines encres. On l'emploie aussi pour chauler le blé, c'est-à-dire pour détruire un petit champignon qui se développe dans les greniers où l'on conserve le grain. Enfin on s'en sert dans la galvanoplastie, dans les piles de Daniel, et en médecine comme caustique.

Carbonates de cuivre. — Lorsqu'on verse un carbonate alcalin dans une dissolution de sulfate de cuivre, il se produit par l'ébullition une poudre verte, utilisée par les peintres sous le nom de *vert minéral*; ce sel est un hydrocarbonate $2\,CuO,\ HO\,CO^2$, qui a la même composition qu'un minéral très-beau nommé la *malachite*, qu'on rencontre dans les monts Ourals.

Il existe un autre hydrocarbonate de cuivre naturel, nommé l'*azurite*, dont la formule est $3\,CuO, HO\,2\,CO^2$. Sa poussière constitue les *cendres bleues véritables* ou *bleu de montagne;* malheureusement ce minéral est très-rare. Il en existait à Chessy, près de Lyon, un gisement, qui est épuisé; on le remplace aujourd'hui par l'outremer (815), ou encore par les *cendres bleues* artificielles, qu'on obtient en traitant l'azotate de cuivre par un lait de chaux.

917. **Arsénite de cuivre.** — Ce sel $2\,CuO, AsO^3$ s'appelle le vert de *Scheele;* on le prépare en précipitant le sulfate de cuivre par l'arsénite de potasse.

On donne le nom de vert de *Schweinfurt* à une combinaison

d'acétate de cuivre et d'arsenite de cuivre qu'on prépare en faisant réagir l'acide arsenieux sur l'acétate de cuivre en présence d'un excès d'acide acétique.

Le vert de Mittis et le vert de Paul Véronèse sont des arséniates de cuivre qu'on prépare en traitant le sulfate de cuivre par un arséniate alcalin. Tous ces composés sont vénéneux à un double titre.

SULFURES DE CUIVRE.

918. Le sulfure de cuivre Cu S est une poudre noire, qu'on obtient quand on dirige un courant d'acide sulfhydrique dans un sel de cuivre. Ce composé s'oxyde facilement; il se change en sulfure Cu^2S quand on le calcine.

Ce dernier sulfure se prépare par la calcination d'un mélange de cuivre et de soufre. Il existe dans la nature; c'est la *chalkosine*. Le plus souvent il s'y rencontre uni à du sulfure de fer, et il forme des masses cristallines d'un jaune laiton, qu'on appelle la *pyrite cuivreuse*; c'est le principal minerai de cuivre.

CHLORURES DE CUIVRE.

919. **Sous-chlorure** Cu^2Cl. — Ce chlorure est blanc, insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, en donnant une liqueur brune qui laisse déposer par le refroidissement des cristaux tétraédriques blancs de ce chlorure; cette dissolution absorbe l'oxyde de carbone, et nous avons vu (582) le parti qu'on tirait de cette propriété (M. Leblanc).

Ce sel se dissout aussi dans l'ammoniaque, et l'on se sert de ce liquide pour absorber l'oxygène dans les mélanges gazeux.

Les dissolutions de ce chlorure bleuissent quand elles absorbent l'oxygène. L'oxydation de la solution ammoniacale est tellement rapide qu'il est très-difficile de l'obtenir parfaitement incolore; on y arrive en plaçant dans les flacons de la tournure de cuivre.

Pour préparer ce chlorure on chauffe dans un ballon des équivalents égaux de cuivre et d'oxyde CuO avec un excès

d'acide chlorhydrique. Il se forme d'abord du protochlorure Cu Cl qui est réduit ensuite par le cuivre,

$$Cu\,Cl + Cu = Cu^2Cl.$$

Le sous-chlorure se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur brune, qu'on verse dans un excès d'eau ; le chlorure se précipite sous forme d'une poudre très-dense, qu'on lave rapidement avec de l'eau privée d'air par l'ébullition.

Protochlorure de cuivre Cu Cl. — On obtient de jolis cristaux verdâtres dont la formule est Cu Cl + 2 H O en dissolvant à chaud l'oxyde Cu O dans l'acide chlorhydrique et en laissant refroidir la liqueur. Sa dissolution est verte quand elle est concentrée, et bleue quand elle est étendue.

CARACTÈRES DES SELS DE CUIVRE.

920. Les sels renfermant l'oxyde Cu^2O, c'est-à-dire les sels au minimum d'oxydation sont très-peu nombreux ; on ne connaît guère que le sulfite, l'acétate et le sous-chlorure. Ce dernier est même le seul qu'on puisse se procurer avec facilité. Voici ses caractères :

Il donne avec la potasse un précipité jaune, qui rougit quand on fait bouillir la liqueur.

Il fournit avec l'ammoniaque le même précipité jaune ; mais un excès d'ammoniaque redissout l'hydrate en donnant une liqueur qui est d'abord incolore, mais qui bleuit rapidement sous l'influence de l'oxygène de l'air.

Les sels de l'oxyde Cu O, c'est-à-dire les sels au maximum, sont bleus ou verts, acides aux réactifs colorés. Ils sont vénéneux ; de la limaille de fer en suspension dans du miel serait un bon contre-poison. Voici leurs caractères chimiques.

Potasse. — Précipité blanc bleuâtre noircissant quand on fait bouillir la liqueur où il est précipité.

Ammoniaque. — Précipité blanc bleuâtre soluble dans un excès de réactif et produisant une liqueur d'un bleu magnifique.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité brun marron, d'une excessive sensibilité; avec des millionièmes de cuivre on obtient encore une coloration rougeâtre.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun noir de sulfure de cuivre insoluble dans les sulfures alcalins.

ALLIAGES DE CUIVRE.

Le cuivre est employé le plus ordinairement à l'état d'alliages.

921. **Alliages de cuivre et de zinc.** — Ces alliages portent le nom général de *laitons.* L'union des deux métaux s'opère avec une contraction, par conséquent la densité de ces alliages est plus forte que celle qu'on obtient en calculant la densité de leurs générateurs. Autrefois on les fabriquait en chauffant le cuivre avec du charbon et de la calamine (carbonate de zinc); mais il y avait souvent une perte du zinc par volatilisation, de sorte qu'on préfère maintenant unir directement les deux métaux.

On ajoute d'ordinaire au laiton une petite quantité de plomb, qui le rend facile à travailler à la lime ou au tour; le laiton pur *graisse* la lime. La plupart de ces alliages contiennent aussi des traces d'étain.

Voici la composition de quelques laitons:

	Laiton des tourneurs.	Laiton des doreurs.	Laiton à marteler.	Chrysocale ordinaire.	Similor.	Tombac ou cuivre blanc.
Cuivre,	65,0	64,3	70,0	90,0	88,0	97,0
Zinc,	33,3	33,0	30,0	7,9	12,0	2,0
Plomb,	1,5	0,2	»	1,6	»	1,0
Étain,	0,2	2,5	»	0,5	»	»
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

La fonte des métaux s'opère dans des creusets en terre ou dans des fours à réverbère.

922. **Alliages de cuivre et d'étain.** — Ces alliages portent le nom général de *bronzes*; les anciens les connaissaient sous celui d'*airain.* Il n'y a guère de bronzes qui ne renferment du zinc et du plomb; nous en excepterons le bronze des canons.

Ces alliages sont plus fusibles et plus tenaces que le cuivre ; leur densité est plus grande que la densité moyenne de leurs générateurs. Ils sont moins oxydables que la fonte, l'acier et le fer. La trempe leur donne de la malléabilité et de la flexibilité. En général ils sont sonores.

Il est impossible d'obtenir des bronzes homogènes dans toute leur masse quand la pièce est un peu considérable, parce que ces alliages éprouvent des liquations considérables (716).

Voici la composition de quelques bronzes :

	Bronze type ou bronze des canons.	Bronze des instruments sonores.	Bronzes industriels pour machines.	Robinets pour machines à vapeur.	Bronze des frères Keller, statues de Versailles.	Bronze monétaire.
Cuivre,	90,0	78 ou 80	81	88	91,40	95
Étain,	10,0	22 ou 20	17	8	1,70	4
Zinc,	»	»	2	4	5,53	1
Plomb,	»	»	»	»	1,37	»
	100,0	100	100	100	100,00	100

La fonte et la coulée du bronze sont des opérations délicates. On commence par fondre le cuivre parce que son oxydation est moins rapide que celle de l'étain, puis on ajoute l'étain et enfin le zinc ; on brasse vivement au moment de la coulée.

La fonte s'exécute dans des creusets en terre ou en fonte, ou bien dans des fours à réverbère.

Nous allons donner une idée de la fabrication des canons. La ténacité diminue avec la proportion d'étain tandis que la dureté s'accroît, de sorte qu'il y a des limites très-restreintes entre lesquelles il faut se tenir. De petites quantités de plomb, de zinc et de fer n'améliorent pas l'alliage.

La fonte des canons est une opération très-délicate, parce que le bronze éprouve des liquations considérables et variables avec la température de l'alliage. Les moules sont en argile cimentée par du crottin de cheval ; ils doivent être desséchés à une température élevée. Leur longueur est beaucoup plus grande que ne doit être la pièce, parce qu'en raison de la liquation, l'étain se porte à la partie supérieure et y forme

un alliage, qu'on rejette parce qu'il est beaucoup trop fusible. Cette portion se nomme la *masselotte*.

La partie qui doit constituer la pièce est ensuite tournée à l'extérieur et forée dans l'intérieur ; souvent elle possède des défauts d'homogénéité qui la font rejeter.

Étamage des épingles. — On fait bouillir une dissolution de crème de tartre avec de l'étain ; l'eau est décomposée, et il se forme un tartrate double de potasse et d'étain. On plonge les épingles dans ce bain, auquel on rajoute de l'étain et de la crème de tartre, puis on fait bouillir quelque temps. Le zinc du laiton précipite l'étain en couche adhérente à la surface des épingles.

On fabrique, en Europe, près de 230 milliards d'épingles, ce qui représente plus de 75 millions de francs.

923. **Analyse des bronzes et des laitons.** — On pèse 5 gr. de l'alliage et on les traite dans un ballon par de l'acide azotique. Tous les métaux se dissolvent, sauf l'étain, qui se change en acide métastannique insoluble. On filtre la liqueur, on lave le filtre, on le sèche et on le grille dans une petite capsule : du poids de l'acide stannique on conclut la proportion d'étain. Dans la dissolution on verse de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, qui précipite le plomb seul ; le carbonate de plomb est recueilli et calciné : du poids d'oxyde de plomb restant on déduit la proportion de ce métal.

On fait passer dans la liqueur acidulée un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le cuivre. Le sulfure de cuivre Cu S est lavé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique, pour éviter la sulfatisation, puis il est traité par de l'acide azotique. Il en résulte de l'azotate et du sulfate de cuivre, qui calcinés fournissent de l'oxyde Cu O, qu'on pèse. Enfin, le zinc est précipité dans la liqueur par du carbonate de soude ; le carbonate de zinc est recueilli sur un filtre, qu'on lave, qu'on sèche, puis qu'on calcine. Il en résulte de l'oxyde de zinc qu'on pèse.

Il est impossible d'éviter que le sulfure de cuivre n'entraîne du sulfure de zinc ; aussi le dosage de ces deux derniers métaux est-il très-imparfait. A l'hôtel des Monnaies de Paris, on opère de la façon suivante : On place 1 gramme de l'alliage

et 1 gramme d'étain pur dans un petit creuset en charbon de cornue rempli de poussier de charbon; on le ferme avec un couvercle en charbon, et on l'introduit dans une boîte ou dans un creuset en terre luté et rempli de poussier de charbon. On chauffe pendant six à huit heures : le zinc se volatilise; la pesée du culot donne par différence la quantité de ce métal.

Procédé de M. Pelouze pour doser le cuivre. — Cette méthode s'emploie pour les laitons. On dissout 1 gr. d'alliage dans de l'acide azotique placé dans un ballon d'un demi-litre; on étend la liqueur de beaucoup d'ammoniaque; on porte le mélange à l'ébullition, et l'on y verse peu à peu, sans laisser refroidir, une solution tirée de monosulfure de sodium placée dans une burette, jusqu'à ce que la liqueur se décolore. A ce moment tout le cuivre est précipité à l'état d'oxysulfure, et tout le zinc reste en dissolution.

Pour tirer le monosulfure, on pèse 1 gr. de cuivre pur, et on le traite comme nous venons d'indiquer pour l'alliage. Supposons qu'un gramme de cuivre exige 35 divisions de la burette et qu'un gramme du laiton ait employé 24 divisions, la quantité de cuivre contenue dans 1 gramme d'alliage sera $\frac{24}{35}$ ou $0^{gr},66$.

MÉTALLURGIE DU CUIVRE.

Minerais. — Le principal est le sulfure de cuivre Cu^2S pur ou mêlé à du sulfure de fer (*pyrite de cuivre*). Ce sulfure est souvent associé à du sulfure d'antimoine (cuivre gris) ou à des sulfures de plomb, d'argent et d'antimoine. On trouve encore dans la nature des hydrocarbonates de cuivre, du sous-oxyde de cuivre et même du cuivre natif (lac Supérieur).

924. **Traitement.** — Les minerais sont préparés mécaniquement, comme le minerai d'étain (881).

Quand le minerai est du carbonate et de l'oxyde, on le fond dans un four à cuve avec du charbon et des fondants convenables; ce qui donne un cuivre noir qu'on raffine (925).

Lorsque le minerai est sulfuré, le traitement, simple en théorie, est des plus compliqués dans la pratique, car le cuivre ne sort quelquefois des usines d'Allemagne que plusieurs

années après qu'il y est entré à l'état de minerai. Nous allons faire connaître les principes de la méthode et décrire rapidement le procédé pratiqué maintenant en Angleterre.

925. **Principes.** — Le minerai est soumis à un grillage qui enlève l'arsenic, l'antimoine et une partie du soufre, et qui change partiellement les autres corps en oxydes.

La masse grillée est fondue avec de la silice et du charbon. La silice entraîne le fer dans les scories à l'état de silicate, et le charbon réduit l'oxyde de cuivre ; le cuivre devenu libre s'unit au soufre laissé par le fer, et forme un sous-sulfure fusible (*matte*).

Cette matte contient encore du fer; on la grille, puis on la fond avec de la silice jusqu'à ce que le métal obtenu ne contienne plus sensiblement ni fer ni soufre; et quelquefois en Allemagne ce traitement est répété huit ou dix fois.

Enfin, ce cuivre presque pur, nommé le *cuivre noir*, est soumis au raffinage.

926. **Méthode anglaise.** — On traite en Angleterre les minerais du Pérou, du Chili, de l'Inde et de l'Afrique : aussi fabrique-t-on dans ce pays la moitié au moins du cuivre que l'on consomme dans le monde.

Le travail s'effectue dans des fours à réverbère. On commence par faire un mélange en proportions convenables de minerais oxydés, de minerais sulfurés et de fluorure de calcium, qui sert de fondant, et l'on fond ce produit après l'avoir grillé. La matte qui en résulte contient 23 à 24 pour 100 de cuivre ; sa couleur lui a fait donner le nom de *matte bronze*.

Cette matte est grillée, puis fondue avec des minerais oxydés, des scories provenant d'une opération suivante et du raffinage. Il en résulte une seconde matte, nommée *matte blanche*, qui est du sulfure Cu^2S à peu près pur, car elle contient 72 pour 100 de cuivre environ, et elle ne renferme presque plus de fer.

Cette matte est grillée, puis fondue avec des minerais oxydés tout à fait privés de sulfures, et avec des battitures de cuivre ; ce qui donne du cuivre presque pur, nommé le *cuivre*

brut, et des scories riches en cuivre, dont nous venons de voir l'emploi.

Raffinage. — Ce cuivre brut est refondu sous un courant d'air assez vif. Les métaux étrangers et une certaine portion de cuivre s'oxydent et se changent en silicates au contact de la silice de la sole. Ces scories sont enlevées ; mais à ce moment on ne peut pas empêcher que le bain de cuivre mis à nu ne s'oxyde légèrement, et l'on obtient du cuivre très-rouge, nommé *cuivre rosette*, qui doit sa teinte amarante et sa propriété d'être cassant à de petites quantités de sous-oxyde. On le ramène à l'état de cuivre pur et malléable en le chauffant, soit dans un four spécial, soit dans le four même où il a été produit, avec une certaine quantité de poussier de charbon, et en le brassant avec des branches de bois vert.

MERCURE ET COMPOSÉS.

MERCURE MÉTALLIQUE.

Hg = 100 = 1250.

927. **Propriétés physiques.** — Ce métal, le seul qui soit liquide à la température ordinaire, est blanc d'argent. Il se solidifie à — 40°, et il constitue alors une masse cristallisée en octaèdres réguliers, qui s'écrase sous le marteau à peu près comme du plomb, et avec laquelle on peut prendre des empreintes. Sa densité est de 13,59 à 0°. Il émet des vapeurs à peine sensibles à la température ordinaire; on prouve cependant qu'il s'en forme en suspendant une feuille d'or dans un flacon renfermant du mercure; au bout de quelques jours l'or est blanchi, par la production d'un amalgame. Il bout à 350° du thermomètre à air; la densité de sa vapeur est 6,97.

928. **Propriétés chimiques.** — Le mercure se recouvre à l'air d'une pellicule grisâtre d'oxyde inférieur, qui se dissout sensiblement dans le mercure et le fait adhérer aux doigts et aux objets avec lesquels on le touche. Ce métal porté au-dessus de 300° se change en oxyde HgO; mais il ne faut pas chauffer sans précaution, car à 400° l'oxyde de mercure se détruit et régénère le mercure (*expérience de Lavoisier*).

Le chlore attaque le mercure si facilement qu'on ne peut pas préparer ce gaz sur la cuve à mercure. Le soufre s'unit à ce métal avec une véritable explosion sous l'influence d'une légère chaleur.

Le mercure a une grande tendance à s'unir aux métaux; la combinaison avec les métaux alcalins s'accompagne d'un dégagement de chaleur et beaucoup d'amalgames sont cristallisés. Le fer et le platine ne sont pas attaqués par le mercure.

L'amalgame d'étain connu sous le nom de *tain* est utilisé pour l'étamage de glaces.

L'acide chlorhydrique même concentré n'attaque pas le mercure.

L'acide sulfurique ne réagit que s'il est chaud et concentré (*préparation de l'acide sulfureux*).

L'acide azotique est son véritable dissolvant; à froid et même étendu il fournit de l'azotate de mercure.

929. **Purification du mercure.** — Le mercure pur forme des globules sphériques; lorsqu'il est mêlé à de l'oxyde ou à des métaux étrangers les globules s'allongent et s'attachent aux objets : on dit alors qu'il fait la queue.

Quand le mercure ne contient que de l'oxyde, on le purifie en le filtrant à travers un entonnoir très-effilé; l'oxyde reste attaché au verre.

La purification par distillation est à peu près illusoire si l'on opère à feu nu, parce que la vapeur mercurielle entraîne mécaniquement les autres métaux; mais on peut la réaliser à une température relativement basse en faisant arriver dans la cornue un courant de vapeur d'eau surchauffée. Le mieux est d'agiter le mercure avec de l'acide azotique très-étendu ou avec de l'acide sulfurique concentré, de filtrer et de laver le métal.

OXYDES DE MERCURE.

Ces composés sont au nombre de deux :

le sous-oxyde, ou oxydule, Hg^2O, nommé souvent le protoxyde,
le protoxyde — HgO, — bioxyde.

OXYDULE.

$$Hg^2O = 208 = 2600.$$

930. Cet oxyde n'a par lui-même aucune importance, en raison de son instabilité; mais il fournit des sels définis.

Quand on verse de la potasse dans la solution d'un de ces sels, il se forme un précipité noir verdâtre d'oxyde Hg^2O,

$$Hg^2O, AzO^5 + KO = Hg^2O + KO, AzO^5;$$

mais ce composé se détruit, car si on lave et si l'on sèche ce précipité, il n'est plus qu'un mélange de protoxyde et de mercure,

$$Hg^2O = HgO + Hg.$$

La lumière et une température de 60° à 80° suffisent pour le décomposer.

PROTOXYDE.

$$HgO = 108 = 1350.$$

931. Cet oxyde existe sous deux modifications isomériques bien distinctes : l'une est rouge et l'autre est jaune. L'oxyde rouge s'obtient en cristaux quand on répète la célèbre expérience de Lavoisier (180) ; on le produit à l'état amorphe en calcinant l'azotate HgO, AzO^5 avec lenteur dans une fiole en verre tant qu'il se dégage des vapeurs rouges d'acide hypoazotique.

L'oxyde jaune se prépare en versant de la potasse dans la solution d'un sel de mercure au maximum, tel que l'azotate :

$$HgO, AzO^5 + KO = HgO + KO, AzO^5.$$

Ces deux variétés diffèrent par certaines propriétés chimiques. M. Pelouze a montré que l'oxyde jaune est attaqué à froid par le chlore sec, tandis que son isomère ne réagit sur le chlore que si l'on chauffe, et il est parvenu à préparer au moyen du premier de ces oxydes l'acide hypochloreux anhydre (383). L'acide oxalique dissout le premier à la température ordinaire; le second ne se dissout qu'à l'ébullition. L'oxyde jaune est attaqué facilement par l'ammoniaque, tandis que l'oxyde rouge ne réagit sur ce corps qu'avec lenteur.

Cette action de l'ammoniaque sur l'oxyde de mercure est fort intéressante. Si l'on agite l'oxyde jaune avec de l'ammoniaque dissoute, on obtient une poudre jaune verdâtre, dont la formule est

$$3HgO, AzH^2Hg + 3HO.$$

Cette matière est une base très énergique, car si l'on opère

en présence de l'air elle se change en carbonate. Elle est susceptible de perdre ses trois équivalents d'eau lorsqu'on la chauffe à 120°. Elle fournit des sels cristallisables parfaitement définis, dont le type est le sulfate :

$$(3\,HgO\,AzH^2Hg), SO^3.$$

C'est donc une ammoniaque composée.

L'oxyde de mercure du commerce est quelquefois mélangé de minium, d'ocre ou de brique. Il suffit de chauffer pour constater la fraude, car cet oxyde disparaît en entier quand on le chauffe vers 400°. On l'emploie en médecine comme caustique léger, contre l'inflammation des paupières par exemple (pommade de Lyon, de précipité rouge).

SELS DE MERCURE.

932. 1° **Sels au minimum.** — L'azotate $Hg^2O, AzO^5 + 2HO$ est le seul employé.

C'est un sel facilement cristallisable, qu'on obtient soit en faisant dissoudre le mercure dans un excès d'acide azotique froid, soit en faisant bouillir du mercure avec de l'acide azotique très-étendu.

On pèse 2 parties de mercure et 1 partie d'acide azotique. Le mercure est placé dans une capsule où l'on verse peu à peu l'acide. Quand il a été tout employé, on a une masse de cristaux recouvrant du mercure ; on chauffe faiblement : le sel fond, et donne par le refroidissement de beaux cristaux prismatiques.

Il est décomposé par un excès d'eau froide en azotate acide soluble et en un azotate basique, qui se précipite sous forme d'une poudre jaune clair. Si la quantité d'eau est plus forte, et surtout si l'eau est chaude, on obtient une poudre très-jaune qu'on nomme le *turbith nitreux*, $2Hg^2O, AzO^5 + HO$.

Cet azotate sert à préparer le *mercure soluble d'Hahnemann*. A cet effet on dissout l'azotate dans de l'eau aiguisée d'acide azotique et l'on verse goutte à goutte de l'ammoniaque dans cette dissolution jusqu'à ce que le précipité qui se forme cesse d'être brun.

Ce précipité est un mélange dont la composition varie, mais ne s'éloigne jamais beaucoup de celle qui correspond à la formule

$$Az\,H^3\,2\,Hg^2\,O, Az\,O^5.$$

Ce médicament est à peu près abandonné maintenant.

933. 2° **Sels au maximum.** — L'azotate HgO, AzO^5 est un sel incristallisable, qu'on prépare en faisant dissoudre à chaud 2 parties de mercure dans 4 parties d'acide azotique. Cette solution, réduite à 4,5 parties par l'évaporation est employée dans les hôpitaux de Paris.

934. **Sulfate de mercure** HgO, SO^3. — Ce sel sert à fabriquer les chlorures de mercure. Il est blanc, soluble dans 2000 parties d'eau froide.

Au contact de l'eau bouillante il se décompose en un sulfate acide soluble et en un sulfate basique insoluble,

$$3\,HgO, SO^3,$$

qu'on appelle *le turbith minéral.*

Le sulfate de mercure se prépare en chauffant dans une cornue en grès munie d'une allonge et d'un récipient 1 partie de mercure et 2 parties d'acide sulfurique à 66°. On entretient une chaleur modérée tant qu'il se dégage des vapeurs.

SULFURE DE MERCURE.

$$HgS = 116 = 1450.$$

Synonymes : cinabre, vermillon.

935. **Éthiops minéral.** — On donne ce nom à un mélange noir de soufre et de mercure plutôt qu'à un sulfure proprement dit ; on l'obtient en triturant dans un mortier,

2 p. de mercure
et 1 p. de soufre en fleur lavé

jusqu'à ce que le mercure ait entièrement disparu.

Cinabre. — Quand on distille ce composé noir, il se volatilise un produit violacé quand il est en masse, et rouge lors-

qu'il est en poudre. Cette matière est du cinabre, identique au cinabre naturel.

Vermillon. — Le vermillon est une poudre d'un rouge magnifique, très-stable à la lumière; celui que préparent les Chinois est très-beau. On l'obtient en Europe par une foule de procédés de voie sèche et de voie humide. Voici l'un d'eux :

On fait un mélange intime de

mercure.	300,
soufre.	114,
potasse.	75,
eau.	400,

et on tient ce mélange vers 55° dans un vase en fer en l'agitant sans cesse jusqu'à ce qu'il ait pris une belle teinte rouge.

CHLORURES DE MERCURE.

PROTOCHLORURE DE MERCURE.

$$HgCl = 135,5 = 1693,75.$$

Synonymes : sublimé corrosif, bichlorure de mercure.

936. **Propriétés.** — Ce sel, dont Geber avait déjà décrit la préparation au huitième siècle, est blanc, d'une saveur âcre et désagréable. Sa densité est 6,5. Il fond à 260° et il bout vers 295°. Sa vapeur est incolore et la densité de cette vapeur est 9,42.

Il est peu soluble dans l'eau froide ;

100 parties d'eau à	10°	en dissolvent	6,57 parties
—	100°		54 »

Sa solution rougit le tournesol.

Il est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther ; si l'on agite avec ce dernier liquide une solution aqueuse de sublimé, ce sel passe de l'eau dans l'éther. Il faut moins de trois parties d'alcool froid pour le dissoudre, et il est beaucoup plus so-

luble dans l'alcool bouillant. Il se dépose de ces solutions en belles aiguilles.

Ce chlorure est inaltérable à l'air ; il est amené à l'état de sous-chlorure, puis à l'état de mercure métallique par les corps réducteurs, tels que le protochlorure d'étain, l'alcool, les essences, le sucre.

L'acide sulfurique, l'acide azotique et l'acide chlorhydrique le dissolvent sans le détruire, et ce dernier acide en dissout des quantités considérables.

Le sublimé corrosif est un violent poison. Le blanc d'œuf dissous, c'est-à-dire l'albumine, forme avec ce corps une combinaison insoluble : aussi se sert-on du blanc d'œuf comme contre-poison du sublimé corrosif.

Le bichlorure de mercure coagule beaucoup de matières organiques et les rend imputrescibles. Les bois injectés de sublimé se conservent dans l'humidité et ne sont plus attaqués par les insectes. Le haut prix de cette matière s'oppose à cette application.

Le sublimé corrosif se combine directement aux chlorures alcalins, et il en résulte des chlorures doubles plus dangereux que le sublimé, parce qu'ils sont plus solubles. Le plus important de ces sels doubles est celui d'ammoniaque, qu'on nomme en pharmacie le *sel Alembroth*.

Ce composé s'obtient en mêlant des poids égaux des deux chlorures ; 2 parties d'eau froide en dissolvent 3 parties, et il est très-soluble dans l'eau bouillante.

La potasse, la soude ou leurs carbonates donnent avec le sublimé corrosif des oxychlorures insolubles, dont la composition varie avec les proportions d'alcalis employés ; ces oxychlorures sont gris, violets ou rouges.

Quand on verse un léger excès d'ammoniaque dans une solution froide de sublimé, il se forme du *chloramidure* de mercure,

$$Hg\,Cl, Az\,H^2\,Hg,$$

qu'on désigne en pharmacie sous le nom de *précipité blanc*.

Quand on fait cette opération en laissant dans la liqueur

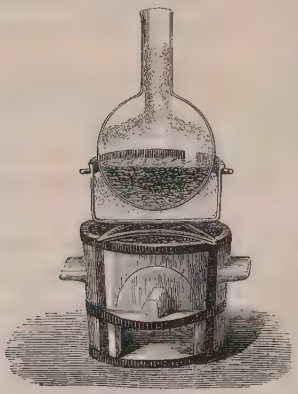
un grand excès de sublimé, le précipité a la composition du chlorure de la base ammonio-mercurique (931),

$$3\,HgCl, AzH^2Hg.$$

937. **Préparation.** — On pulvérise et on mélange avec soin

5 parties de sulfate de mercure au maximum,
5 — sel marin sec,
1 — bioxyde de manganèse,

puis on place ce mélange dans des matras en verre à fond plat sur des bains de sable, où on les enterre jusqu'au col. On chauffe doucement, pour chasser l'humidité ; quand on ne voit plus de vapeurs on retire du sable de façon que les matras ne soient couverts qu'à moitié, et l'on élève davantage la température. Le feu dure huit à dix heures, et il doit être réglé avec grand soin pour que la sublimation se fasse et cependant qu'il ne se perde pas de vapeur (*fig.* 330).



(Fig. 330.)

A la fin on donne un coup de feu pour agréger le sublimé, et on laisse refroidir lentement. Quand les vases sont froids on les casse pour enlever le produit volatilisé.

La réaction est la suivante :

$$HgO, SO^3 + NaCl = HgCl + NaO, SO^3.$$

Le bioxyde de manganèse est donc inutile quand le sulfate de mercure est pur ; mais il est à craindre que ce sel ne renferme un peu de sulfate de sous-oxyde, et alors le bioxyde de manganèse a pour but de changer le sous-oxyde en protoxyde. Il est douteux que ce but soit atteint, car le bioxyde de manganèse n'est pas détruit à la température de la réaction ; cependant il reste souvent dans le sulfate de mercure un peu

d'acide sulfurique libre, qui peut amener la décomposition du bioxyde de manganèse dans les conditions de l'expérience.

Emplois. — Ce composé est employé en pharmacie pour faire des collyres, des pommades et d'autres médicaments tels que les trochisques escarrotiques et au minium. On l'emploie pour conserver les pièces anatomiques, les objets d'histoire naturelle; la liqueur de *van Swieten* lui doit ses propriétés antiseptiques.

SOUS-CHLORURE DE MERCURE.

$$Hg^2Cl = 235,5 = 5943,75.$$

Synonymes : protochlorure de mercure, mercure doux, sublimé doux, calomel, calomelas.

938. Ce chlorure est blanc, sans saveur et sans odeur; il cristallise en prismes à base carrée. Il est si peu soluble qu'une partie d'acide chlorhydrique dissoute dans 250,000 parties d'eau fournit encore un précipité dans les sels d'oxydule; l'alcool ne le dissout pas. Il est moins volatil que le sublimé. La lumière lui communique une teinte noirâtre en le décomposant :

$$Hg^2Cl = Hg + HgCl.$$

L'acide chlorhydrique bouillant et les chlorures alcalins lui font subir à la longue la même transformation.

Le chlore l'amène à l'état de sublimé.

L'ammoniaque en dissolution le change en une poudre grise Hg^2Cl, AzH^2Hg.

Préparation. — On broie dans un mortier en bois quatre parties de sublimé corrosif avec un peu d'eau, puis on ajoute trois parties de mercure, et l'on triture le mélange jusqu'à ce que ce métal soit tout à fait éteint. On fait sécher la masse, on en remplit des matras jusqu'à moitié, et l'on sublime à une température modérée.

La théorie de l'opération est des plus simples :

$$HgCl + Hg = Hg^2Cl.$$

Ce calomel est en pains compacts; on le réduit à l'état d'une poudre extrêmement ténue en le vaporisant et en condensant brusquement sa vapeur dans de l'air froid. Ce produit très-divisé se nomme le *calomel à la vapeur*.

Pour le préparer on chauffe le calomel dans des tubes en terre dont l'extrémité libre entre à frottement dans un grand récipient en terre, comme une de ces fontaines en grès si communes à Paris. Par ce moyen on peut obtenir en deux heures 10 kilogr. de calomel à la vapeur.

Ce produit doit être lavé avec les plus grands soins, parce qu'il contient presque toujours du sublimé corrosif; on continue les lavages tant que les liqueurs se colorent par l'acide sulfhydrique.

On peut obtenir encore ce chlorure de mercure en versant du chlorure de sodium dans un sel d'oxydule de mercure. Le précipité de chlorure doit être lavé avec soin. On le désigne quelquefois par le nom de *précipité blanc*, mais il faut se garder de le confondre avec le chloramidure de mercure.

Usages. — Le calomel n'est pas vénéneux; il est très-usité comme purgatif et comme vermifuge.

Le pharmacien doit avoir soin de le conserver dans des flacons noirs. De plus, il ne doit pas oublier qu'on le désigne souvent par le nom de protochlorure de mercure, et qu'il ne faut pas le confondre avec le sublimé, qui est un violent poison.

939. **Réflexions sur l'absorption des composés mercuriels dans l'économie animale.** — Les composés mercuriels sont placés par M. Tardieu au rang des poisons hyposténisants. Certains d'entre eux produisent aussi une action corrosive. Nous avons vu que dans les empoisonnements par le sublimé corrosif on administrait de l'eau albumineuse, parce que l'albumine forme avec ce chlorure un produit insoluble dans l'eau. Ce contre-poison n'est pas parfait, car cette combinaison est soluble dans un excès de liqueur albumineuse et dans les chlorures alcalins, et l'on sait que les liquides animaux renferment de l'albumine et du chlorure de sodium ; néanmoins, l'eau albumineuse est d'un bon secours, parce que ce

composé triple est beaucoup moins corrosif et vénéneux que le sublimé.

Ce fait a été pour M. Mialhe le sujet de nombreuses expériences, desquelles il semble résulter : 1° que les préparations mercurielles pénètrent dans l'économie sous forme de cette combinaison triple, et 2° que le bichlorure, mitigé par son union avec une matière animale, reste soluble, mais ne présente plus les mêmes dangers dans l'emploi thérapeutique que le sublimé pur.

La première de ces conclusions explique parfaitement l'action très-faible que le calomel exerce dans l'économie animale, car pour agir il faut qu'il soit amené à l'état de sublimé. La seconde a conduit à administrer le sublimé en dissolution dans un mélange de chlorure alcalin et de blanc d'œuf, au lieu de le faire prendre au malade en solution aqueuse.

IODURES DE MERCURE.

940. Il existe deux iodures de mercure ; leurs formules sont correspondantes à celles des oxydes, des sulfures et des chlorures.

SOUS-IODURE.

$$Hg^2I = 327 = 4087{,}5.$$

Ce corps est jaune verdâtre, volatil, insoluble dans l'eau et dans l'alcool ; la lumière le décompose en mercure et en proto-iodure. Pour le préparer en pharmacie on met dans un mortier

100 parties de mercure,
62 — d'iode.

On y ajoute de l'alcool, pour transformer la masse en une pâte molle, et l'on triture jusqu'à ce que le mélange ait pris une teinte vert jaunâtre. Ce produit renferme toujours du proto-iodure ; on le lave avec de l'alcool bouillant tant que ce liquide laisse un résidu par l'évaporation, et on sèche l'iodure restant dans une étuve à l'abri de la lumière.

C'est un médicament très-employé.

PROTO-IODURE.

$$HgI = 227 = 2837{,}5.$$

941. Ce corps a une magnifique couleur rouge; quand on le chauffe il devient jaune, puis il fond, enfin il se sublime en beaux cristaux jaunes dans le col du ballon où l'on fait l'expérience. Cette variété jaune est peu stable, à la longue elle fournit son isomère; ce changement est instantané quand on la frotte avec un corps dur, comme une baguette en verre.

Pour le préparer on fait dissoudre séparément 100 parties d'iodure de potassium et 80 parties de sublimé. On verse une des deux liqueurs dans l'autre, on lave le précipité rouge formé et on le sèche.

Il est important d'employer les doses précédentes, parce que l'iodure de mercure se dissout dans un excès d'iodure alcalin pour donner des iodures doubles, et dans un excès de sublimé pour former une combinaison également soluble et incolore.

CYANURE DE MERCURE.

$$HgCy.$$

942. Ce composé cristallise en prismes à base carrée incolores, beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid. L'affinité du cyanogène pour le mercure est telle que les alcalis ne précipitent pas l'oxyde de mercure de ce sel. Il nous a servi à préparer le cyanogène et l'acide cyanhydrique.

Pour l'obtenir on fait bouillir 4 parties de bleu de Prusse avec 3 parties d'oxyde de mercure dans 40 parties d'eau jusqu'à ce que la masse prenne une teinte brune; on filtre et on laisse cristalliser. On peut encore faire bouillir 2 parties de prussiate jaune et 3 parties de sulfate de mercure HgO, SO^3 dans 15 parties d'eau; le liquide filtré bouillant dépose par refroidissement des cristaux de cyanure.

CARACTÈRES DES SELS DE MERCURE.

943. Les sels de mercure sont volatils ou décomposables par la chaleur, leur solution est acide au tournesol. Le fer, le zinc, l'étain et le cuivre précipitent le mercure en poudre

grise ; cette action est très-saillante avec une lame de cuivre. Ce métal blanchit aussitôt, par suite de la formation d'un amalgame, mais si l'on chauffe, le mercure se volatilise et la teinte rouge du cuivre reparaît.

Le protochlorure d'étain réduit les sels de mercure. Quand on calcine un composé mercuriel avec de la potasse, de la chaux ou avec les carbonates de ces bases, le mercure est mis en liberté. On tire parti de cette réaction pour doser ce métal ; à cet effet on chauffe un poids connu du composé mercuriel avec un excès de chaux dans le fond d'un tube horizontal et on reçoit le mercure dans un petit renflement ménagé à l'autre extrémité du tube.

Sels au minimum.	**Sels au maximum.**
Potasse. — Précipité noirâtre, qui est un mélange de mercure divisé et d'oxyde HgO.	Précipité jaune d'oxyde HgO.
Ammoniaque. — Précipité noirâtre.	Précipité blanc renfermant les éléments de l'ammoniaque et du sel mercuriel.
Acide sulfhydrique et sulfures solubles. — Précipité noir du sulfure Hg^2S.	Il se précipite des sous-sels gris d'abord, puis jaunes, rougeâtres ensuite; quand la dose d'acide sulfhydrique est convenable le précipité devient noir : c'est HgS.
Acide chlorhydrique et chlorures. — Précipité blanc de sous-chlorure, noircissant au contact de l'ammoniaque.	Pas de précipité.
Iodure de potassium. — Précipité verdâtre.	Précipité d'abord orangé, puis rouge soluble dans un excès du réactif et du sel mercuriel.

AMALGAMES.

944. **Amalgame d'étain ou tain des glaces.** — On place une feuille d'étain sur une table de fonte dont le tour est muni de rigoles, on recouvre cette feuille d'une couche de mercure ayant cinq à six millimètres; on fait glisser la glace sur l'étain de manière à chasser l'excès de mercure, et on maintient les deux surfaces en contact pendant douze à

quinze jours, en recouvrant la glace avec des poids très-forts.

Étamage des surfaces courbes. — L'amalgame est formé de 1 partie de bismuth et de 4 parties de mercure. On le fond, on le coule dans un matras bien sec et on tourne sans cesse le vase jusqu'à ce que l'amalgame se soit attaché à toutes les parois.

MÉTALLURGIE DU MERCURE.

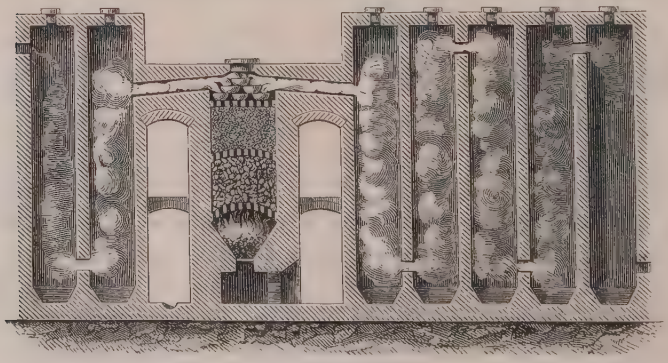
945. **Minerais.** — On trouve quelquefois dans la nature des globules de mercure natif, mais le minerai ordinaire est le *cinabre* Hg S. Il en existe des mines importantes en Chine et au Japon; en Europe on l'exploite surtout à Idria en Illyrie, et à Almaden en Espagne; enfin une exploitation de moindre importance a lieu dans le duché des Deux-Ponts.

Principe. — C'est un simple grillage. Si la gangue n'est pas calcaire (Almaden, Idria), le soufre se change en acide sulfureux :

$$HgS + O^2 = Hg + SO^2.$$

Si la gangue est calcaire (duché des Deux-Ponts), le soufre reste dans la cornue à l'état de sulfure et de sulfate de chaux.

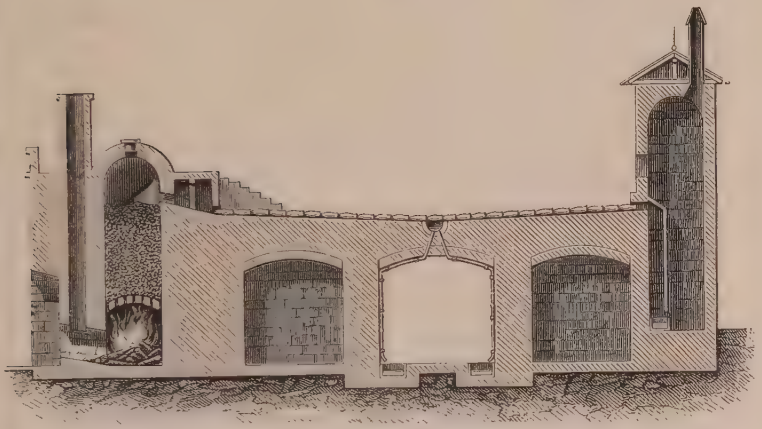
Procédé d'Idria. — Le minerai est disposé en fragments sur des voûtes en briques munies d'ouvertures que la flamme traverse. A la partie supérieure du tas de minerai sont disposées des capsules en terre contenant le minerai en poussière (*fig.* 331).



(Fig. 331.)

La vapeur mercurielle et l'acide sulfureux formés se rendent dans des chambres où le mercure se condense. Le gaz sulfureux s'échappe dans l'air par la cheminée qui termine l'appareil.

Procédé d'Almaden. — Le four est analogue au précédent. La différence réside dans les appareils condenseurs, qui sont beaucoup moins parfaits (*fig.* 332).



(Fig. 332.)

Les produits de la réaction, avant d'arriver dans les chambres de condensation, passent dans des allonges en terre, nommées *aludelles*, qui s'emboîtent les unes dans les autres. Elles sont disposées sur une terrasse inclinée dans deux sens, de sorte que le mercure tombe en un même point de cette terrasse, d'où il s'écoule ensuite dans des bassins.

ARGENT ET COMPOSÉS.

ARGENT MÉTALLIQUE.

946. **Propriétés physiques.** — L'argent est le plus blanc des métaux. Il conduit bien la chaleur et l'électricité. C'est, après l'or, le plus malléable et le plus ductile des métaux :

avec un gramme d'argent, on peut obtenir un fil d'une longueur de deux kilomètres et demi.

La densité de l'argent obtenu par la fusion est de 10,5. Il fond vers 1000°, et il est susceptible de fournir par le refroidissement des cristaux qui sont des octaèdres réguliers. Lorsqu'on maintient de l'argent fondu en présence de l'air, il absorbe de l'oxygène, et la quantité de gaz fixée peut atteindre 22 fois le volume de l'argent. C'est un simple phénomène de dissolution, car l'oxygène se dégage au moment de la solidification; si le refroidissement est brusque, cet oxygène brise la couche extérieure qui s'est déjà solidifiée et détermine la projection d'une petite quantité d'argent ou du moins la formation d'une sorte de végétation à la surface du métal; on dit alors que le bouton a *roché*. L'argent, se volatilise à une température plus élevée en produisant des vapeurs vertes.

947. **Propriétés chimiques.** — L'oxygène ordinaire est sans action sur l'argent; il n'en est pas de même de l'ozone, car une lame d'argent se recouvre au milieu de ce gaz d'une pellicule brune d'oxyde d'argent. Le chlore, le soufre et la plupart des métalloïdes l'attaquent à une température convenablement choisie. L'acide chlorhydrique est à peu près sans action sur lui, l'acide sulfurique ne réagit que s'il est concentré et bouillant, l'acide nitrique l'attaque aussi facilement que le mercure, le cuivre et le plomb.

L'acide sulfhydrique sec est sans action sur l'argent; cependant, une lame d'argent noircit dans une solution de ce gaz, par suite de la formation du sulfure d'argent à sa surface. Dans ces circonstances, l'hydrogène sulfuré n'est pas décomposé par le métal, mais par l'oxygène de l'air ou par l'oxygène dissous dans l'eau; le soufre naissant s'unit ensuite à l'argent.

Ce métal jouit de la précieuse propriété de ne pas être attaqué par les alcalis caustiques fondus : aussi prépare-t-on la potasse et la soude dans des capsules et dans des creusets en argent.

Lorsqu'on fait bouillir dans un vase en argent une solution de chlorure de sodium ou de potassium, il se dissout une

petite quantité d'argent à l'état d'un chlorure double d'argent et du métal alcalin.

948. **Préparation.** — On chauffe au rouge vif pendant une demi-heure ou une heure, suivant les quantités,

100	parties de	chlorure d'argent,
70	—	craie,
5	—	charbon.

Au bout de ce temps l'argent est réuni en culot dans le fond du creuset; on retire ce vase du feu, et on le casse quand il est froid.

A la Monnaie, on calcine simplement le chlorure d'argent avec son poids de potasse caustique.

Les photographes ont souvent des résidus à traiter; si ce sont des résidus liquides, on en précipite l'argent au moyen d'une lame de cuivre, on lave le métal précipité, on le sèche, puis on le fond avec 50 pour 100 de borax et 25 pour 100 de nitre.

Quant aux papiers imbibés de composés d'argent, le mieux est de les brûler dans un fourneau propre et de fondre les cendres obtenues avec 50 pour 100 de carbonate de soude sec et 25 pour 100 de sable. (Davanne et Girard.)

OXYDES D'ARGENT.

Il existe trois composés oxygénés de l'argent :

Un sous-oxyde, Ag^2O, qu'on obtient en dirigeant un courant d'hydrogène sur un sel d'argent à acide organique, légèrement chauffé.

Un protoxyde, AgO, base énergique,

Un bioxyde, AgO^2, qui se dépose au pôle positif quand on décompose un sel d'argent par la pile.

PROTOXYDE.

$$AgO = 116 = 1450.$$

949. Cet oxyde, le seul qui présente de l'intérêt, est une poudre brune, qu'on prépare en versant de la potasse ou de

l'eau de chaux dans la solution d'un sel d'argent, en lavant le précipité tant que l'eau s'écoule alcaline et en le séchant à la température de l'eau bouillante.

L'eau en dissout $\frac{1}{3000}$; sa basicité est très-forte : en effet cette liqueur verdit le sirop de violette; de plus l'oxyde d'argent sature complètement l'acide azotique et les autres acides énergiques, et se carbonate lorsqu'on l'abandonne à l'air. Sa stabilité est au contraire très-faible, car il se détruit à la lumière et sous l'influence d'une température peu élevée.

Il noircit quand on l'agite avec une solution d'ammoniaque, en donnant un composé fulminant nommé l'*ammoniure d'argent*, qui séché à la température ordinaire détone par le frottement le plus léger, celui d'une barbe de plume par exemple. La constitution de ce composé est mal connue; suivant les uns c'est de l'amidure AzH^2Ag, suivant les autres c'est un azoture $AzAg^3$.

SELS D'ARGENT.

AZOTATE D'ARGENT.

$AgO, AzO^5 = 170 = 2125.$

Synonyme : pierre infernale.

950. **Propriétés.** — Ce sel cristallise en lames rhomboïdales. L'eau froide en dissout son poids, il est trois fois moins soluble dans l'alcool. La solution aqueuse est neutre au tournesol. Il fond sans se décomposer à une température voisine du rouge sombre, il se détruit à une température plus élevée en laissant un résidu d'argent métallique.

C'est un poison énergique et un caustique puissant : la pierre infernale des médecins est du nitrate d'argent fondu et coulé dans une lingotière en fer.

Le nitrate d'argent est blanc, et il reste incolore à la lumière, mais il noircit en présence des matières organiques par la réduction d'une certaine quantité d'argent.

Le goulot des flacons où l'on conserve le nitrate d'argent

noircit très-vite, en raison des matières organiques qui flottent dans l'air, et la pierre infernale est noire parce qu'on enduit la lingotière de suif, pour que les bâtons se détachent facilement.

Ce sel teint la peau en violet, puis en noir. On utilise son action sur les corps organiques pour la préparation d'une encre à marquer le linge.

On fait dissoudre :

Nitrate d'argent.....	10
Sulfate de cuivre.....	5
Cristaux de soude.....	10
Gomme arabique.....	12
Ammoniaque.....	30
Eau.....	33

On marque le linge avec un cachet en bois, ou au pinceau avec une plaque d'argent à caractères évidés.

Le phosphore réduit à froid la solution de nitrate d'argent.

951. **Préparation.** — Si l'on a de l'argent pur à sa disposition, il suffit de verser de l'acide nitrique sur le métal et de chauffer légèrement jusqu'à dissolution complète.

Si l'on fait usage d'un alliage d'argent et de cuivre, comme, par exemple, de vieux bijoux, de pièces de monnaie, on place ces matières dans une capsule de porcelaine avec de l'acide nitrique et l'on chauffe doucement. Il se produit une liqueur bleue, mélange d'azotate d'argent et de cuivre. Quand la dissolution est complète on évapore à sec et l'on chauffe le résidu vers le rouge sombre : l'azotate de cuivre se décompose, tandis que l'azotate d'argent se fond ; on laisse refroidir, et l'on reprend par l'eau, qui dissout l'azotate d'argent sans toucher à l'oxyde de cuivre, qui est insoluble dans l'eau.

Il est important de ne pas chauffer le résidu sec trop fortement et trop longtemps, parce que l'on pourrait détruire l'azotate d'argent. On doit s'arrêter lorsqu'en prenant au bout d'une baguette en verre une trace de la masse fondue on obtient avec l'ammoniaque une dissolution incolore.

Gay-Lussac a donné aussi le moyen suivant : on verse de la

potasse dans le cinquième de la dissolution mixte des deux azotates; on jette les deux oxydes précipités sur un filtre, on lave, puis on fait digérer ces oxydes à chaud avec les quatre cinquièmes de liqueur restants; l'oxyde d'argent précipite l'oxyde de cuivre (736) et la liqueur devient incolore.

Sulfate d'argent. — AgO,SO^3. Ce sel se prépare en attaquant l'argent par l'acide sulfurique concentré; il se dépose sous forme d'une poudre cristalline à peine soluble dans l'eau.

PRINCIPAUX COMPOSÉS BINAIRES.

Sulfure d'argent AgS. — Ce composé possède l'aspect et la forme cristalline de la galène, car on le rencontre en octaèdres réguliers ou en cubes. Quand on le grille il donne d'abord du sulfate, puis de l'argent métallique. L'hydrogène le réduit, le chlore et l'acide chlorhydrique le changent en chlorure d'argent.

CHLORURE D'ARGENT.

$AgCl = 143,5 = 1793,75.$

952. Ce composé s'obtient toutes les fois qu'on verse de l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble dans la solution d'un sel d'argent. Nous avons dit maintes fois qu'il se produisait un précipité caillebotté, très-pesant, devenant violet puis noir en présence de la lumière, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique, mais soluble dans l'ammoniaque dans le cyanure de potassium et dans l'hyposulfite de soude.

Il fond à 400° environ, en un liquide visqueux qui donne en se solidifiant une masse ayant l'apparence de la corne (argent *corné*, *lune cornée* des anciens chimistes).

Il est réduit avec la plus grande facilité par l'hydrogène naissant, et l'on peut tirer parti de cette réaction pour extraire l'argent de ce chlorure. Rien n'est plus simple : on met dans un verre une lame de zinc avec de l'eau acidulée, et l'on fait tomber le chlorure peu à peu dans la liqueur. Il noircit

aussitot; quand la réduction est complète on lave les flocons obtenus et on les fond.

La potasse et la soude décomposent le chlorure d'argent à l'ébullition, et donnent de l'oxyde d'argent.

L'acide chlorhydrique et les chlorures en dissolution concentrée et bouillante dissolvent des quantités notables de ce chlorure.

Nous avons insisté bien des fois sur les analogies et sur les différences du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent; nous n'y reviendrons pas. La décomposition de ces corps à la lumière est la base du daguerréotype et de la photographie. Ces trois composés se rencontrent libres ou associés dans la nature.

CARACTÈRES DES SELS D'ARGENT.

953. Les sels d'argent sont incolores et vénéneux.

Potasse ou soude. Précipité brun olive, insoluble dans un excès de réactif.

Phosphates tribasiques. Précipité jaune du sel 3 (Ag O), Ph O^5.

Acide sulfhydrique et sulfures. Précipité noir de sulfure Ag S.

Acide chlorhydrique et chlorures. Précipité blanc, caillebotté, devenant violet, puis noir à la lumière, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique, très-soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude.

Acide bromhydrique et bromures. Le précipité de bromure se distingue du chlorure en ce qu'il est blanc jaunâtre et peu soluble dans l'ammoniaque.

Acide iodhydrique et iodures. Le précipité d'iodure diffère des précédents par sa teinte jaune et par son insolubilité dans l'ammoniaque au contact de laquelle il blanchit.

ALLIAGES.

954. L'argent est rarement employé pur, parce qu'il offre une trop grande mollesse ; on augmente sa dureté en l'alliant à du cuivre. Ces alliages noircissent en présence des émanations sulfhydriques, et ils se recouvrent de vert de gris au

contact des acides, même peu énergiques, comme le vinaigre.

Voici la composition des principaux alliages français :

	Argent.	Cuivre.	Tolérance.
Monnaies ordinaires. .	900	100	$\frac{2}{1000}$
Monnaie divisionnaire.	835	165	$\frac{3}{1000}$
Médailles, vaisselle. . .	950	50	$\frac{2}{1000}$
Bijoux.	800	200	$\frac{5}{1000}$

La fabrication de ces alliages est soumise en France à un contrôle sévère, et le titre est vérifié par les essayeurs de l'État.

Comme les alliages, et ceux d'argent notamment, éprouvent de fortes liquations, il faut donner au fabricant une certaine marge; c'est la *tolérance*. On a vu plus haut que cette tolérance était de $\frac{2}{1000}$ pour les monnaies ; cela signifie qu'on acceptera comme bonne toute pièce dont le titre oscillera entre $\frac{898}{1000}$ et $\frac{902}{1000}$.

M. Levol a constaté que l'alliage à $\frac{721}{1000}$ se solidifie sans fournir la moindre liquation. La Hollande a fabriqué des monnaies avec cet alliage homogène.

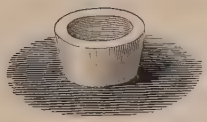
ESSAIS DES MATIÈRES D'ARGENT.

On peut avoir recours à deux procédés : la *coupellation* et la *voie humide*.

COUPELLATION.

955. **Principe.** — L'argent est inoxydable même quand il est fondu. Le cuivre s'oxyde et son oxyde ne fond pas. Le plomb s'oxyde, mais son oxyde fond, s'imbibe dans les corps poreux et possède la propriété de dissoudre l'oxyde de cuivre.

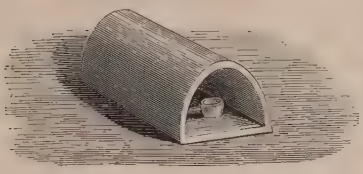
Coupelle. — On donne ce nom à une petite capsule très-épaisse fabriquée par le moulage avec de la poudre d'os cal-



(Fig. 333.)

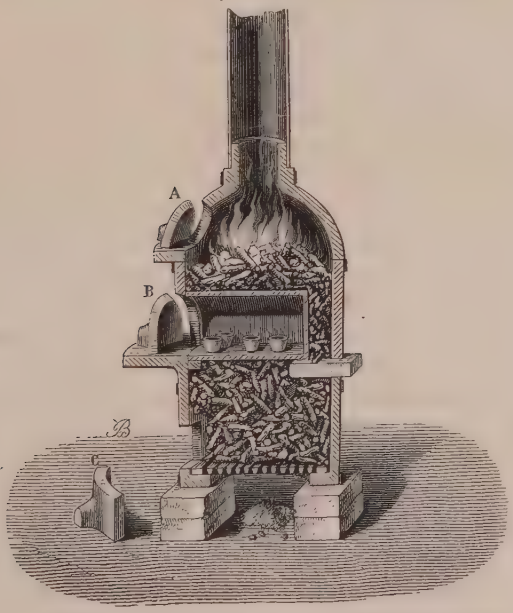
cinés (*fig.* 333). Les coupelles sont extrêmement *poreuses*, et si friables qu'elles se réduisent en poudre quand on les presse entre les doigts.

Moufle. — *La* moufle ou *le* moufle est un berceau demi-cylindre en terre réfractaire où l'on chauffe les coupelles (*fig.* 334).



(Fig. 334.)

Fourneau de coupelle. — C'est un fourneau à réverbère des laboratoires (*fig.* 335),



(Fig. 335.)

disposé de façon qu'on puisse fixer en son milieu une moufle; devant la moufle est une petite plate-forme B où l'on dispose les coupelles. Le fourneau se charge par la porte supérieure A,

l'air pénètre par la grille et par des ouvertures inférieures, qu'on peut boucher et ouvrir à volonté.

956. **Opération.** — Supposons qu'il s'agisse d'une monnaie. La coupelle étant bien chaude on y place 7 grammes de plomb, et lorsqu'ils sont bien fondus on y introduit à l'aide d'une pince un gramme de monnaie enfermé dans un peu de papier. L'argent disparaît dans le plomb : peu de temps après, l'on voit des fumées abondantes se dégager au-dessus du bouton et de grandes taches huileuses de litharge courir à sa surface puis s'imbiber dans la coupelle.

Lorsque l'oxydation touche à son terme la pellicule mince d'oxyde qui recouvre l'argent fondu se colore des vives nuances de l'arc-en-ciel, comme le font les bulles de savon et les lames minces en général : ce phénomène se nomme l'*iris*. Presqu'aussitôt ce reste d'oxyde se vaporise et l'essai *se voile ;* à ce moment on avance la coupelle près de l'entrée de la moufle afin d'éviter une solidification brusque et par suite le rochage (946). Un instant après le voile se déchire, le métal se découvre, et offre l'aspect d'un magnifique miroir, qui brille pendant un temps très-court du plus vif éclat, parce que l'oxydation du cuivre et du plomb ayant dégagé beaucoup de chaleur, le bouton se trouve à une température supérieure à celle de la moufle. Ce phénomène se nomme l'*éclair ;* il n'est que passager parce que, l'oxydation ayant cessé, la température du métal s'équilibre avec celle de la coupelle.

Une fois le bouton solidifié, on le détache et on le pèse. Pour que l'essai soit bon il faut que le bouton n'ait pas roché, et qu'il présente une surface brillante et sans rugosités.

Dans cet essai, une petite quantité de cuivre et de plomb reste dans le bouton, mais en revanche de l'argent est volatilisé, ou entraîné à l'état liquide dans la coupelle. Ces deux erreurs en sens contraire ne se compensent pas complétement, mais l'essayeur y supplée en ajoutant au poids de son bouton la quantité que l'habitude et des synthèses faites sur des alliages analogues lui ont appris être nécessaire pour compenser ces erreurs. A la Monnaie de Paris on ajoute 4/1000 dans l'essai des monnaies.

Le plomb dont on se sert a été débarrassé d'argent : on l'appelle dans le commerce plomb *pauvre*. La quantité qu'on doit en introduire pour la coupellation, varie avec le titre de l'alliage :

Titre de l'alliage.	Plomb nécessaire.
1,000.	1 gr.
950.	3
900.	7
800.	10
700.	12
600.	14
de 600 à cuivre pur,	16 à 17

PROCÉDÉ DE GAY-LUSSAC PAR VOIE HUMIDE.

957. **Principe.** — On dissout l'alliage dans l'acide nitrique et on en précipite l'argent à l'état de chlorure au moyen de dissolutions titrées de chlorure de sodium. De la quantité de liqueur consommée on conclut le poids d'argent qui était dans la quantité d'alliage sur laquelle on a opéré.

Le résultat est exact à un demi-millième près.

On fait usage de trois liqueurs :

1° *Liqueur normale de sel.* Elle contient par décilitre 0gr, 541 de chlorure de sodium, c'est-à-dire la quantité de sel qui précipite 1 gramme d'argent pur. Pour la préparer, on pourrait opérer avec du sel pur et le dissoudre ; on trouve plus simple de se servir du sel ordinaire et d'ajuster la dissolution au moyen de quelques essais préalables

2° *Liqueur décime*. On prend un décilitre de la solution normale et on l'étend d'eau de façon à en former un litre. 1 centimètre cube de cette liqueur précipite 1 milligramme d'argent pur.

3° *Liqueur d'argent.* On dissout 1 gramme d'argent pur dans 8 ou 10 grammes d'acide nitrique et l'on ajoute de l'eau de façon à faire un litre de liqueur. 1 centimètre cube de cette solution contient 1 milligramme d'argent et par conséquent précipite juste 1 centimètre cube de la liqueur décime.

958. **Manière d'opérer.** On pèse 1gr,1148 de l'alliage c'est-à-

dire un poids tel qu'il renfermerait précisément 1^{gr} d'argent pur si cet alliage était au titre de 897/1000. On place cet argent dans un flacon de 250^{cc} environ avec 5^{cc} d'acide nitrique, et l'on chauffe au bain-marie.

Quand l'alliage est dissous on souffle dans le flacon pour chasser les vapeurs nitreuses, et on y introduit avec une pipette jaugée 100^{cc} de liqueur normale. On bouche le flacon et on l'agite vivement pendant quelques minutes pour donner du corps au précipité de chlorure d'argent. La liqueur s'éclaircit parfaitement; on aspire alors de la liqueur décime dans un tube sur lequel sont marqués des traits correspondant à 1, 2, 3, 4 centimètres cubes et l'on en fait glisser un centimètre cube contre la paroi du flacon. Si l'alliage est à un titre supérieur à 897/1000, il se fait un nuage blanc à la surface du liquide; on agite, et l'on rajoute, un à un de nouveaux centimètres cubes de liqueur décime tant qu'ils forment un trouble. Supposons que le cinquième n'ait pas produit de précipité, on en conclura qu'il était inutile, et par suite que 4^{cc} ont été seulement utilisés; mais il y a des chances pour que le dernier n'ait pas été complétement consommé, et alors nous admettrons qu'il n'a fallu que $3^{cc},5$.

Il en résulte que le poids $1^{gr},1148$ d'alliage renfermait $1^{gr},0035$ d'argent pur; par conséquent le titre sera

$$\frac{1,0035}{1,1148} = 0,9002$$

Si l'alliage était au titre de 897/1000 ou à un titre inférieur, le premier centimètre cube ne donnerait pas de précipité; pour déterminer le titre on ajoute de suite à la liqueur 5 ou 6 centimètres cubes de liqueur d'argent de façon qu'il y en ait un excès, et l'on revient comme plus haut avec de la liqueur décime de sel.

Lorsque le titre de l'alliage est tout à fait inconnu, on commence par l'approximer au moyen d'une coupellation, et l'on part du résultat de cette opération pour faire l'essai par voie humide.

Il est clair que le titre changera quand la température de

la liqueur normale variera. Gay-Lussac a remédié à cette cause d'erreur en établissant une table de correction pour chaque température; mais il est tout aussi simple de faire comparativement un essai avec de l'argent fin, ce qui donne de suite la quantité dont la liqueur est forte ou est faible.

959. **Argenture du verre.** On peut, au moyen de certains corps organiques réduire l'argent de ses sels à l'état d'une couche continue, brillante et adhérente au verre. L'industrie tire parti de cette propriété pour argenter des surfaces courbes (ballons, miroirs de télescope) et faire des glaces ordinaires.

Voici la composition d'une liqueur à argenter. On dissout 10^{gr}, par exemple, de nitrate d'argent dans 50^{gr} d'eau; on verse dans la solution de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité, qui s'est d'abord formé, se soit redissous; on étend d'eau de façon à faire un litre de liqueur, puis on y ajoute un demi-gramme d'acide tartrique. Ce liquide argente à froid le verre du jour au lendemain, de sorte qu'il faut s'en servir immédiatement.

M. Adolphe Martin vient de donner un autre procédé qui réussit fort bien et dont il s'est servi pour argenter des miroirs de télescopes.

On prépare :

1° Une solution de nitrate d'argent contenant 10^{gr} de ce sel pour 100^{gr} d'eau distillée.

2° Une solution d'ammoniaque renfermant 1 volume d'ammoniaque pure à 24°, et 4 volumes d'eau distillée.

3° Une solution de 4^{gr} de soude caustique dans 100^{gr} d'eau.

4° Une solution de sucre interverti préparée en faisant bouillir pendant un quart d'heure 10^{gr} de sucre avec 100^{gr} d'eau et $0^{gr},5$ d'acide nitrique. On y ajoute après refroidissement 20^{cc} d'alcool (pour empêcher la fermentation) et on complète 200^{cc} avec de l'eau.

Pour argenter, on mêle 12^{cc} de la solution argentifère et 8^{cc} de la liqueur ammoniacale, puis l'on ajoute à ce liquide 20^{cc} de la solution de soude et 60^{cc} d'eau distillée.

On additionne cette liqueur de son dixième de la solution de sucre interverti, et on plonge dans ce mélange la surface à

argenter, préalablement nettoyée à l'aide d'un tampon de coton mouillé d'une certaine quantité de solution de soude additionnée d'alcool.

MÉTALLURGIE DE L'ARGENT.

960. **Minerai.** On rencontre l'argent à l'état natif, mais il est assez rare et les principaux minerais de ce métal sont le sulfure, l'antimoniure, l'argent rouge 3 Ag S, Sb S^3, le sulfoarséniure, le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent. — Enfin on retire l'argent des plombs obtenus par le traitement des galènes argentifères, et de certains cuivres.

L'argent s'extrait directement de ses minerais par deux procédés.

961. **Principe.** — 1° Dans l'un et l'autre, l'argent est transformé en chlorure par le sel marin. 2° Dans l'un (*procédé saxon*), l'argent est mis en liberté par le fer, et dans l'autre (*procédé américain*), le chlorure est réduit par le mercure. 3° Dans les deux méthodes l'argent libre est séparé des autres matières par un excès de mercure, et l'amalgame est distillé.

La différence est donc capitale entre les deux procédés. En Saxe, on ne perd pas de mercure théoriquement au moins, parce que ce métal sert seulement à dissoudre l'argent, et qu'il se retrouve après la distillation. En Amérique, la portion notable du mercure qui a servi à précipiter l'argent disparaît à l'état de chlorure.

962. **Procédé de Saxe ou de Freyberg.** Le minerai, amené par des triages minutieux à contenir environ 2 millièmes d'argent, est grillé dans un four à réverbère avec 10 °/₀ de sel marin.

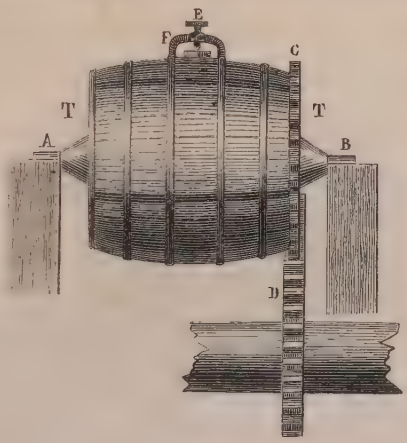
Il se forme de l'acide sulfureux qui se dégage, et de l'acide arsénieux qu'on recueille dans des chambres de condensation. La matière fixe qui reste se compose de chlorure de sodium en excès, de sulfate de soude, de chlorures de plomb, de manganèse, de fer au maximum $Fe^2 Cl^3$, de chlorure de cuivre $Cu^2 Cl$, et enfin de chlorure d'argent. Ce dernier s'est produit

par la réaction du sulfure d'argent sur le chlorure de sodium en présence de l'air ;

$$Ag\,S + Na\,Cl + O^4 = Na\,O, SO^3 + Ag\,Cl.$$

Ce résidu du grillage est en grumeaux très-durs et souvent assez volumineux. On le réduit en poudre sous des meules en granite, et on le crible avec soin.

La poussière obtenue est versée dans des tonnes en bois (*fig.* 336) cerclées de fer (susceptibles de tourner autour de

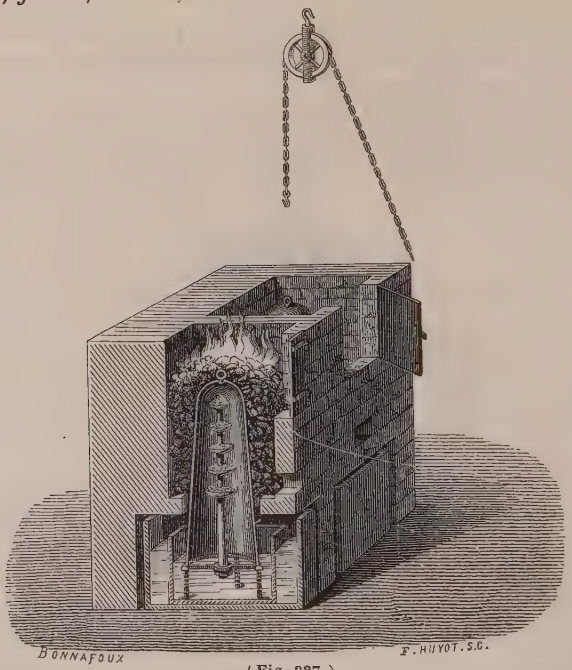


(Fig. 336.)

l'axe A B), avec le dixième de son poids de tôle en petites plaques, et une quantité d'eau telle que le mélange prenne l'apparence d'une boue épaisse. On met les tonnes en rotation pendant 2 heures, et l'on ajoute alors à la masse pâteuse une quantité de mercure égale à la moitié du poids du minerai. On fait tourner de nouveau les tonnes pendant 20 heures, puis on les remplit d'eau, et on tourne de nouveau pendant 2 heures.

Le fer ramène le perchlorure de fer à l'état de protochlorure, et réduit l'argent à l'état métallique. Le mercure dissout cet argent, et l'eau sépare l'amalgame produit. Il en reste cependant une petite quantité dans la masse pâteuse ; elle s'en écoule à la longue par le repos. On presse cet amalgame dans des sacs en coutil.

Il reste dans l'étoffe un amalgame solide qu'on soumet à la distillation dans un appareil, nommé le *chandelier de Freyberg* (*fig.* 337).



(Fig. 337.)

Il se compose d'une cloche en fonte, qui repose dans de l'eau et qu'on chauffe en entourant de charbons sa partie supérieure. L'amalgame est placé sur des plateaux en fer fixés à une tige verticale ; il se détruit en argent qui reste, et en mercure qui distille et se condense dans l'eau où on le reprend pour les amalgamations suivantes.

Les cloches sont terminées par un anneau, au moyen duquel on les enlève pour retirer l'argent des plateaux et y charger l'amalgame.

On suit ce procédé au Huelgoat en Bretagne, la seule mine qui soit exploitée en France.

963. **Méthode américaine.** — Elle présente ce point curieux

qu'elle s'exécute à la température ordinaire; et c'est de toute nécessité, car le combustible manque sur les plateaux élevés où se trouvent les mines (Mexique, Chili, Pérou).

Le minerai, réduit en poudre, est étendu sur des aires en pierre, humecté avec de l'eau, puis mêlé à quelques centièmes de sel marin par le piétinement de chevaux et de mulets. Quand ce mélange (*tourte*) est homogène, on lui ajoute un centième de pyrite cuivreuse grillée (*magistral*), et l'on fait piétiner de nouveau. Le sulfate de cuivre se change en chlorure,

$$CuO, SO^3 + NaCl = NaO, SO^3 + CuCl.$$

L'argent natif ramène ce chlorure à l'état de sous-chlorure;

$$2(CuCl) + Ag = Cu^2Cl + AgCl.$$

Le sous-chlorure de cuivre change le sulfure d'argent en chlorure,

$$Cu^2Cl + AgS = Cu^2S + AgCl;$$

puis le chlorure d'argent se dissout dans l'excès de sel marin.

On introduit alors du mercure, et l'on continue à en rajouter les jours suivants, jusqu'à ce que l'opération soit terminée, et elle dure plusieurs mois. Le mercure précipite l'argent de son chlorure, puis dissout ce métal. Enfin, on lave les boues et on distille l'amalgame obtenu.

TRAITEMENT DES PLOMBS ARGENTIFÈRES.

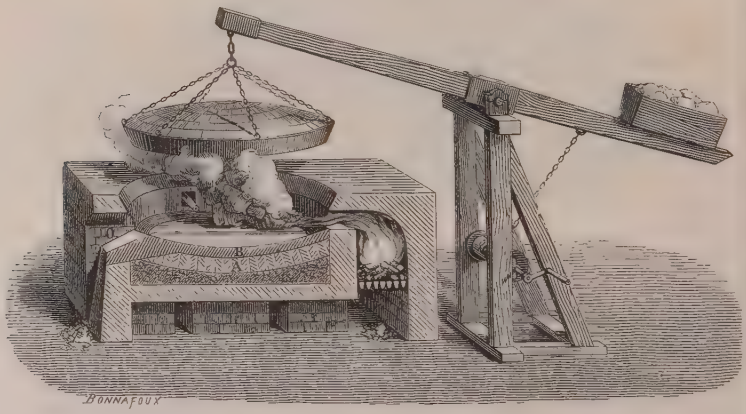
964. Lorsque les galènes sont argentifères, tout l'argent passe dans le plomb, qui s'appelle alors le *plomb d'œuvre*.

Quand ce plomb renferme plus de 1/6000 de son poids d'argent, on l'en retire par la coupellation; mais s'il en contient une moindre proportion, il ne peut pas être coupellé avec bénéfice, et il faut commencer par concentrer l'argent.

Le procédé par lequel on atteint ce résultat se nomme *l'affinage par cristallisation*, ou bien le *pattinsonage;* il permet de traiter avec avantage des plombs ne contenant que 1/10000 d'argent.

Ce traitement repose sur la propriété suivante, découverte par M. Pattinson : si on laisse refroidir lentement un plomb argentifère, il s'opère une cristallisation de *plomb presque pur* au milieu du bain, et, par conséquent, ce dernier s'enrichit en argent. L'opération n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire d'après cet énoncé, parce que les cristaux formés contiennent en réalité de l'argent, et que la quantité de ce métal varie selon l'époque où les cristaux se sont déposés ; on les fait redissoudre, puis recristalliser, jusqu'à ce que la presque totalité de l'argent ait été séparée par ces traitements successifs. La fusion a lieu dans des chaudières en fonte qui peuvent contenir jusqu'à 4,000 kilogr. de plomb ; on enlève les cristaux avec des écumoires, et on les verse dans d'autres chaudières où ils sont refondus et où recristallisent partiellement. Il y a de six à douze chaudières placées les unes à côté des autres.

965. **Coupellation.** — Le principe nous est connu (955) (*fig.* 338). L'opération s'exécute dans des fours à réverbère,



(Fig. 338.)

dont le dôme est un couvercle en briques, cerclé de tôle, que l'on baisse ou que l'on lève à volonté au moyen d'un levier, et dont la sole est une calotte sphérique en briques A, recouverte d'un mélange de cendres, de marne, de débris d'anciennes coupelles B, tassé de façon que l'oxyde de plomb la pénètre

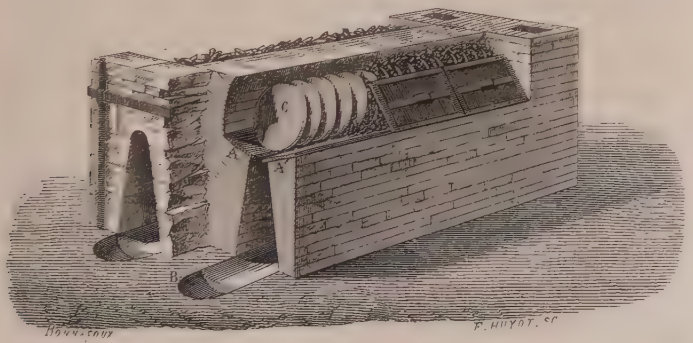
le moins possible. Quand le plomb d'œuvre est chargé, on baisse le dôme et l'on chauffe. Le bain se recouvre de crasses noirâtres (*abzugs*) provenant des mattes; on les enlève, puis on donne le vent de deux fortes tuyères. Il se forme aussitôt des litharges noirâtres (*abstrichs*) qui ne sont pas marchandes; puis apparaissent les litharges pures qu'on fait écouler en entaillant la coupelle en O. On recueille ces litharges, soit pour les vendre, soit pour les revivifier, c'est-à-dire pour en retirer le plomb, ce qui se fait en les fondant avec du charbon dans des fourneaux à manche.

Quand l'éclair paraît, on refroidit le bain avec de l'eau bouillante, et l'on enlève l'argent solidifié. Cet argent contient encore 6 à 8 pour cent de plomb; on le purifie, par une nouvelle coupellation, sur une sole formée de cendres lessivées, tassées fortement.

TRAITEMENT DES CUIVRES ARGENTIFÈRES.

966. La méthode ordinaire a pour base la liquation : de là le nom par lequel on la désigne.

On fond le cuivre noir (925) avec une proportion de plomb, telle qu'il y ait des équivalents égaux de ces deux métaux; puis on coule l'alliage sous forme de disques (*fig.* 339). On s'arrange de façon à prendre des plombs argentifères, si l'on peut en avoir. On place ces disques C de champ, les uns à côté des



(Fig. 339.)

autres sur des plaques de fonte A A, et on les chauffe à une température un peu inférieure à celle de la fusion totale. L'alliage se *liquate*, c'est-à-dire se divise en cuivre contenant un peu de plomb, qui reste solide sur l'aire de liquation, et en plomb cuivreux, qui fond et qui entraîne tout l'argent. Ce plomb argentifère se réunit dans le bassin B, où on le prend pour le coupeller.

Quelquefois, on retire l'argent des dernières mattes cuivreuses en les grillant avec du chlorure de sodium et du calcaire, et en soumettant le produit du grillage à l'amalgamation (962).

OR ET COMPOSÉS.

OR MÉTALLIQUE.

Au = 98,2 = 1227,50.

967. **Propriétés.** — Ce métal possède, dans les conditions ordinaires, une couleur jaune qui est considérée comme type; vu par transparence en lames minces, il est vert; à l'état de précipité chimique, il est brun verdâtre.

Il fond vers 1250°, il cristallise en cubes ou en octaèdres réguliers, sa densité est de 19,5. Il se volatilise dans la flamme du chalumeau oxy-hydrique, et sous l'influence des décharges électriques. C'est le plus malléable et le plus ductile des métaux : le batteur d'or prépare des feuilles qui n'ont pas 1/10000^{e} de millimètre d'épaisseur; 1 gramme d'or peut donner un fil de 3 kilomètres.

L'or est le type des métaux précieux : les alchimistes le nommaient le *roi* des métaux; aucune des substances contenues dans l'air ne l'attaque. Le chlore, et par conséquent l'eau régale, le brome, le dissolvent. Le phosphore et l'arsenic le percent. Il s'unit aisément aux métaux; il se dissout très-facilement dans le mercure. Allié à l'argent en certaines proportions, il constitue l'*or vert*.

Les alcalis ne l'attaquent pas, mais les persulfures alcalins le changent en sulfosels d'or solubles.

968. **Préparation.** — On le prépare, pour la décoration de la porcelaine, en versant du sulfate de fer dans du chlorure d'or; ce métal se précipite à l'état d'une poudre très-ténue qu'on lave avec soin. L'acide arsénieux, le protochlorure d'antimoine, l'acide oxalique, etc., réduisent également ce chlorure. A la Monnaie, on donne la préférence à l'acide arsénieux; on dissout l'or du commerce dans de l'eau régale, et l'on évapore la liqueur à sec. La masse est reprise par l'eau, qui laisse le chlorure d'argent à l'état insoluble; on filtre et l'on fait bouillir la liqueur avec un excès d'acide arsénieux. Quand l'or est tout réduit, on le lave avec soin, on le sèche, et on le fond avec un mélange de nitre et de borax : le nitre oxyde les métaux étrangers s'il en reste, et le borax dissout ces oxydes.

L'or *en coquille* des peintres s'obtient en triturant avec des essences les feuilles d'or obtenues par le battage.

OXYDES D'OR.

969. Il en existe deux : leurs formules sont Au^2O et Au^2O^3; leur importance est nulle.

Le premier est une poudre violette, décomposable vers 250° et sous l'influence du soleil, qu'on prépare en versant de la potasse dans le protochlorure d'or.

Le second est une poudre marron aussi réductible que la précédente; on nomme cet oxyde, *acide aurique*, parce qu'il se dissout dans les alcalis. Pour le préparer, on fait bouillir le perchlorure d'or avec une solution de potasse, et on précipite ensuite l'acide aurique par de l'acide acétique ou par de l'acide azotique étendu.

CHLORURES D'OR.

Le protochlorure Au^2Cl est une poudre jaunâtre, facilement réductible, qu'on obtient en chauffant le perchlorure vers 200°.

970. Le perchlorure Au^2Cl^3 se prépare en dissolvant de l'or dans l'eau régale; on évapore la liqueur à sec et on reprend par l'eau. Si l'on évapore lentement la dissolution, on obtient des cristaux jaunes dont la formule est Au^2Cl^3, HCl. Ce composé se détruit quand on le chauffe, en donnant d'abord une masse rougeâtre déliquescente, qui est le chlorure Au^2Cl^3, puis du protochlorure Au^2Cl, et enfin de l'or métallique.

Le perchlorure d'or forme avec les chlorures alcalins des chlorosels bien cristallisés.

Quand on agite la solution de chlorure d'or avec de l'éther, ce dernier enlève le sel d'or à l'eau, et se colore en jaune; cette liqueur éthérée et aurifère était connue autrefois sous le nom d'*or potable*.

La dissolution de chlorure d'or est le seul sel d'or dont on fasse usage; elle présente les caractères suivants :

Ammoniaque. — Réaction dangereuse : il se forme un précipité jaune d'ammoniure d'or, qui détone avec violence vers 140°.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir de sulfure Au^2S^3 soluble dans un excès de sulfure alcalin.

Sulfate de fer, protochlorure d'étain ou *d'antimoine, acide arsénieux, acide oxalique.* — Réduction d'or à l'état de poudre de nuances diverses.

Protochlorure d'étain, contenant un peu de bichlorure. — Précipité pourpre ou marron, dit pourpre de Cassius.

Pourpre de Cassius. — Ce composé, qui donne de magnifiques colorations roses et rouges sur verre et sur porcelaine, s'obtient par divers procédés, mal connus et variables avec chaque fabricant, qui reviennent à précipiter le perchlorure d'or par un mélange de protochlorure et de perchlorure d'étain. Ce précipité renferme de l'or, de l'étain et de l'oxygène; l'or n'y est pas libre, car le mercure ne le dissout pas.

ALLIAGES D'OR.

971. On trouve dans la nature des alliages d'or et d'argent. L'or est très-mou; on l'allie au cuivre pour lui donner de la dureté.

Voici la composition des principaux alliages de ces deux métaux :

	Or.	Cuivre.	Tolérance.
Monnaies.	900	100	2/1000
Médailles.	916	84	2/1000
Bijoux.	750	250	5/1000
	840	160	
	920	80	

ESSAI DES MATIÈRES D'OR.

En France, les matières d'or sont contrôlées par l'État ; les bijoux portent un poinçon indiquant leur titre.

972. **Pierre de touche, touchaux.** — On emploie ce procédé pour les bijoux de petite dimension. La *pierre de touche* est une matière siliceuse noire, très-dure ; on la frotte avec l'alliage : il en résulte une trace dont la teinte varie avec le titre. On mouille ensuite cette trace avec une eau régale composée de 98 parties d'acide nitrique, de 2 parties d'acide chlorhydrique, et de 25 parties d'eau.

Si l'objet est en cuivre pur, la trace disparaît entièrement ; s'il contient de l'or, la trace s'attaque d'autant moins que le titre est plus élevé. Dans ce dernier cas, afin de se guider, on fait à côté de cette trace d'autres touches, avec des alliages de composition déterminée et l'on cherche de quelle *touche* se rapproche la trace laissée sur la pierre par l'objet dont on cherche le titre. Ces divers alliages se nomment les *touchaux*. Un essayeur exercé peut, par cette méthode, donner le titre à 5/1000 près.

973. **Procédé de Gay-Lussac.** — On ne peut pas coupeller directement l'alliage avec du plomb, parce qu'il resterait dans l'or une proportion notable de cuivre et de plomb ; au titre de 900, l'or retiendrait environ 7/1000 de métaux étrangers.

D'autre part, il est tout à fait impossible d'enlever le cuivre en traitant l'alliage par l'acide nitrique ; ce métal serait retenu presque en totalité par l'or.

Le procédé se compose de deux parties.

1° *Inquartation.* Supposons que l'objet soit au titre de 900/1000 comme une monnaie. On en pèse 0 gr.,500, on y ajoute 1gr.,350 d'argent pur (quantité *triple* de celle de l'or), on enferme ces métaux dans un petit morceau de papier, et, au moyen d'une pince, on l'introduit dans une coupelle contenant 5gr. de plomb fondu.

On coupelle (955). La présence de l'or empêche le rochage, et l'éclair est peu visible.

Il reste un bouton d'or et d'argent; on le détache, on le brosse, et on l'aplatit sous un marteau, de manière à lui donner à peu près l'étendue d'une pièce de 50 cent. Le martelage a écroui cet alliage; on le recuit en le portant au rouge sombre, on le passe au laminoir de manière à lui donner l'étendue d'une pièce de 2 francs, et enfin on le recuit une seconde fois.

2° *Départ.* On roule cette petite plaque entre les doigts, de façon à en faire un cornet, et on l'introduit dans un matras d'essai, avec 20cc cent. cub. d'acide nitrique à 22° que l'on fait bouillir tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. On décante cet acide, et l'on chauffe le cornet à deux reprises, pendant 10 minutes chaque fois, avec 20cc d'acide nitrique à 32° pour enlever le reste de l'argent. On lave le cornet deux fois avec de l'eau distillée, en ayant soin de remplir complétement le matras à la deuxième fois, et l'on renverse le goulot de ce vase dans un petit creuset en terre. Le cornet y tombe lentement, parce que l'eau ralentit sa chute; on retourne le matras, on y reverse l'eau qui est dans le creuset, et on chauffe ce dernier au rouge sombre.

Pendant ces divers traitements, l'or est resté adhérent à lui-même et a gardé la forme du cornet primitif, mais il est devenu très-friable; la calcination lui donne de la solidité. On peut donc le peser facilement : la différence entre le poids de l'alliage et celui du cornet donne le poids du cuivre et par suite le titre.

La quantité de plomb à employer dans la coupellation varie avec le titre de l'alliage; pour 0gr.,500 d'alliage, il faut :

Titre de l'alliage.	Plomb.
1000.....	0gr,500
900.....	5 ,000
800.....	8 ,000
700.....	11 ,000
500.....	13 ,000
400 à cuivre pur...	17 ,000

Le poids d'argent doit être environ le triple de celui de l'or. Si la proportion est moindre, l'acide azotique ne le dissout qu'imparfaitement; quand, au contraire, elle dépasse notablement ce rapport, le cornet est désagrégé par l'acide, et l'or tombe en poudre; ce qui rend le dosage long et difficile. Il résulte de là qu'il faut connaître le titre approché de l'alliage pour faire un bon essai; si ce titre est tout à fait inconnu, on le détermine approximativement à l'aide de la pierre à touche.

974. **Essai des alliages ternaires d'or, d'argent et de cuivre.** — Il peut arriver, soit que l'argent prédomine, et alors l'alliage est connu sous le nom de *doré;* soit que l'or existe dans l'alliage en quantité plus considérable que le tiers de l'argent.

Dans l'un et l'autre cas, on commence par déterminer la proportion de cuivre en coupellant 0gr,100 de l'alliage avec 0gr,500 de plomb; ce qui laisse un bouton d'or et d'argent du poids duquel on déduit le poids de cuivre.

1° *Doré.* On fait l'essai sur 1 gramme, ou sur un poids plus fort si la proportion d'or paraît être très-faible. On le coupelle avec la quantité convenable de plomb; on pèse le bouton d'or et d'argent qui reste, puis on fait le départ (973) avec les précautions ordinaires. L'or tombe en poudre; on le décante dans le creuset, et l'on pèse cette poudre, ce qui n'est pas trop difficile, parce qu'elle s'attache à elle-même pendant la calcination. La différence entre le premier poids et celui-ci représente l'argent.

2° *Or tenant argent.* On pèse 0gr,500 d'alliage, on lui ajoute environ deux fois son poids d'argent, et l'on opère ensuite comme dans le cas précédent, ce qui fournit le poids de l'or.

On fait ensuite un essai à la coupelle sur $0^{gr},500$ de l'alliage, ce qui donne l'or et l'argent réunis. La différence entre ces deux essais représente l'argent contenu dans l'alliage.

DÉPOTS MÉTALLIQUES.

975. Ils sont la base de deux industries très-florissantes aujourd'hui.

La première est la *galvanoplastie*, qui a pour but de déposer sur un objet un métal en couches adhérentes entre elles, mais *non-adhérentes* à l'objet, afin de se servir ensuite de ce dépôt, comme d'un moule, pour reproduire l'objet primitif. La galvanoplastie est d'origine récente ; elle est due à Jacobi, physicien russe, qui la découvrit en 1831.

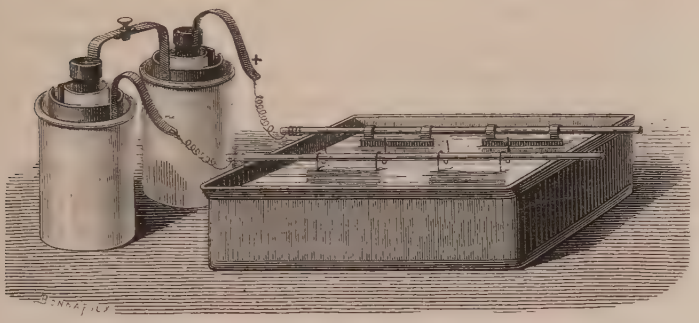
La seconde industrie est celle de l'argenture et de la dorure. Le but qu'on se propose est de revêtir d'un dépôt *adhérent* d'argent ou d'or, certaines matières communes ou altérables, comme le cuivre, le fer, le laiton, le bronze, l'osier, etc. Cet art (la dorure au moins) est très-ancien. Pline décrit avec détail la dorure au mercure, qui donne d'excellents résultats, et dont on se sert encore aujourd'hui, mais qui tend à être abandonnée depuis la vulgarisation des méthodes d'argenture et de dorure à la pile.

Les procédés de dorure et d'argenture galvaniques diffèrent radicalement de la galvanoplastie par ce point que les bains sont alcalins au lieu d'être acides. C'est Elkington qui montra en 1840 que l'alcalinité du bain amenait l'adhérence du dépôt à l'objet ; c'est donc lui qui est l'auteur de la dorure et de l'argenture galvaniques. Quant au procédé pratique, il a été découvert en 1841 par M. de Ruolz, et il repose sur la dissolution des cyanures d'argent ou d'or dans un cyanure alcalin.

GALVANOPLASTIE.

976. Le bain pour la galvanoplastie de cuivre, qui est la plus ordinaire, est formé de sulfate de cuivre ; il est placé dans

une cuve en porcelaine, en grès, en verre, ou mieux en bois garni de gutta-percha (*fig.* 340). On se sert d'une pile de Da-



(Fig. 340.)

niel ou de Bunsen ; on attache les moules à une tringle métallique communiquant, par un fil de métal, au zinc de la pile, et on met en communication avec le pôle charbon une lame de cuivre (anode), qui se dissout en quantité égale à la quantité de cuivre qui se dépose à l'autre pôle. Par cet artifice, le bain ne s'affaiblit jamais.

Un bain, légèrement acidulé par de l'acide sulfurique, toujours saturé de sel, et un courant faible : telles sont les conditions du succès. On entretient la saturation de la liqueur en fixant aux angles de la cuve de petites auges en gutta, percées de trous, qu'on remplit de cristaux de sulfate de cuivre.

Les moules sont de deux sortes. Les uns sont *conducteurs ;* ils sont formés de métaux qui sont ordinairement le cuivre, le plomb, ou l'alliage fusible. Les autres, *non-conducteurs*, sont en cire, en plâtre, en gélatine, et surtout en gutta-percha ; on métallise ces moules pour qu'ils puissent conduire le courant.

Les moules en plomb servent notamment à faire les timbres-poste. On grave d'abord sur acier, on prend l'empreinte avec du plomb, puis on plonge ce métal dans le bain ; il se

forme sur le plomb un dépôt de cuivre qui reproduit la gravure telle qu'elle était sur le coin en acier.

L'alliage fusible n'est guère employé que pour la reproduction des médailles.

Les moules non-conducteurs sont métallisés ordinairement par la plombagine ; l'application de cette matière se fait au pinceau et ensuite à la brosse. Dans quelques cas, lorsqu'il s'agit, par exemple, de reproduire des matières organiques, comme des plantes, des insectes, des objets en vannerie, etc., on métallise au sulfure d'argent. A cet effet, on mouille deux ou trois fois le moule avec une dissolution alcoolique de nitrate d'argent, puis on le soumet à l'action de l'acide sulfhydrique.

Lorsque l'objet présente des parties creuses, telles que le moule ne pourrait en être détaché sans se briser, on fait usage de gutta-percha. Pour appliquer la gutta, on la ramollit dans l'eau bouillante, on la malaxe à la main, et on en place une boule sur le modèle après l'avoir savonné, et avoir saupoudré la gutta avec de la plombagine.

On presse fortement : la gutta chasse l'air et l'eau en s'affaissant, et pénètre dans tous les replis du modèle. On la laisse refroidir et on la détache brusquement ; comme elle est élastique, il n'en résulte aucune altération dans sa forme. Si le modèle était en plâtre ou en cire, il faudrait faire le moulage avec de la gélatine.

L'épaisseur du cuivre varie dans les divers points du dépôt, parce que le courant agit en raison inverse de la distance. M. Bouilhet a remédié à cet inconvénient en coulant du laiton fondu dans l'intérieur des creux.

DORURE ET ARGENTURE.

La surface des objets doit être parfaitement débarrassée de toute matière étrangère ; on y arrive de la manière suivante. On commence par chauffer l'objet au rouge sombre, puis on le *déroche* dans l'acide sulfurique étendu ; enfin on le décape en l'immergeant pendant quelques instants, d'abord dans de l'acide nitrique, puis dans un mélange d'acide nitrique (10

part.), d'acide sulfurique (10 part.) et d'acide chlorhydrique (1 part.).

977. La dorure au mercure est la plus ancienne ; elle donne d'excellents résultats. On dissout 1 partie d'or dans 8 parties de mercure, et l'on comprime la masse dans une peau pour chasser l'excès de mercure. On obtient un amalgame solide avec lequel on frotte les métaux à dorer, puis on chauffe l'objet amalgamé ; sous une cheminée d'un bon tirage, afin de volatiliser le mercure. On brunit ensuite l'objet en le frottant avec un corps dur, tel que de l'hématite ou de l'agate enchassée dans un manche en bois.

978. **Dorure électrochimique.** — Pour obtenir le bain, on fait dissoudre 500 grammes d'or dans l'eau régale, on évapore presque à sec, on redissout la masse dans de l'eau, on y ajoute peu à peu 1 kilogr. de cyanure de potassium, puis on étend d'eau de façon à faire un bain de 50 litres. La température la plus convenable pour opérer est celle de 70°.

979. **Argenture électrochimique.** — On dissout 1 kilogr. d'argent dans 3 kilogr. d'acide nitrique ; on fond le nitrate et on le redissout dans 12 litres d'eau. On verse peu à peu dans cette solution du cyanure de potassium (1 kilogr. environ), tant qu'il se forme un dépôt. On lave le cyanure d'argent précipité, puis on le redissout dans 1 kilogr. de cyanure de potassium, et on en fait un bain de 50 litres.

L'argenture se fait à froid.

Remarques. — Ces bains, comme les bains d'or au reste, ne deviennent bons qu'après avoir fonctionné quelque temps.

Les dépôts sont ternes : on frotte les objets avec une brosse en fil de laiton, qu'on nomme le *gratte-bosse*, on les brunit, puis on les met en couleur au moyen d'une bouillie, nommée l'*or moulu,* composée de 30 de nitre, 30 d'alun, 30 d'ocre rouge, 8 de sulfate de zinc, 1 de sulfate de fer et 1 de sel.

L'acier et le fer ne s'argentent pas et ne se dorent pas directement ; on y parvient en les recouvrant d'abord avec du cuivre, ce qui se fait au moyen d'un bain au cyanure double de cuivre et de potassium, qu'on prépare comme les bains d'or et d'argent.

On fait des *réserves* sur les objets, en les plongeant dans le bain après avoir eu soin de recouvrir de vernis les parties qu'on ne veut pas modifier; on comprend alors qu'on puisse avoir sur une même pièce des parties aciérées, cuivrées, argentées et dorées.

980. **Cuivrage électro-chimique.** — Le bain de cuivre au cyanure, dont nous venons de parler, est trop dispendieux. Dans ces derniers temps, M. Oudry a fait connaître un procédé de cuivrage très-économique, car le bain est simplement du sulfate de cuivre.

Il suffit de dire que les statues en fonte des fontaines des Champs-Élysées, de la place Louvois, et de la place de la Concorde, et que les candélabres des réverbères que l'on place maintenant à Paris, sont bronzés par ce procédé, pour faire comprendre tout l'avenir qui lui est réservé. Le moyen est d'ailleurs très-simple. La pièce est décapée, puis elle est enduite d'un vernis résineux qu'on laisse sécher; on métallise ce vernis avec de la plombagine, et l'on porte la pièce dans le bain de sulfate de cuivre, jusqu'à ce que le dépôt soit suffisant.

981. **Affinage des matières d'or et d'argent.** — L'or arrive en Europe, allié à de l'argent et à du cuivre. La séparation de ces métaux s'opère de la manière suivante : on commence par fondre l'alliage, et le réduire en grenaille en le coulant dans l'eau, puis on l'attaque par l'acide sulfurique chaud et concentré : l'or reste insoluble. On étend la liqueur pour que l'or se précipite en entier, et l'on décante. On place des lames de cuivre dans la solution; l'argent est précipité : on le sépare et l'on évapore les liqueurs pour faire cristalliser le sulfate de cuivre, qui est d'ordinaire très-pur.

MÉTALLURGIE DE L'OR.

982. Elle est des plus simples, parce que l'or se trouve ordinairement, à l'état natif, au milieu de sables charriés par les eaux. Les sables aurifères sont assez communs, mais il est rare que leur richesse soit suffisante pour qu'on ait de l'intérêt à les exploiter. Il existe quelques *orpailleurs* sur les bords du Rhin,

mais leur profit est moindre que celui des ouvriers qui travaillent le fer, ou toute autre matière de peu de valeur. D'ordinaire, l'or est en paillettes extrêmement fines ; quelquefois on le rencontre en pépites, et l'on en cite une, trouvée en Australie, qui pesait 48 grammes.

L'extraction du métal repose sur sa grande densité : les sables sont lavés dans des augettes en bois, ou sur des tables inclinées, et le résidu aurifère est amalgamé. Si les minerais sont en roches, on les broie préalablement; on se sert maintenant, en Australie, de machines qui broient, qui lavent, et qui amalgament à la fois.

Quelquefois, l'or se rencontre associé à des sulfures de cuivre et de plomb. Dans ce cas, ou bien on retire l'or directement par amalgamation avec du fer ; ou bien on exploite ces minerais pour le cuivre et le plomb, et on extrait ensuite l'or de ces métaux par les procédés qui servent à en retirer l'argent.

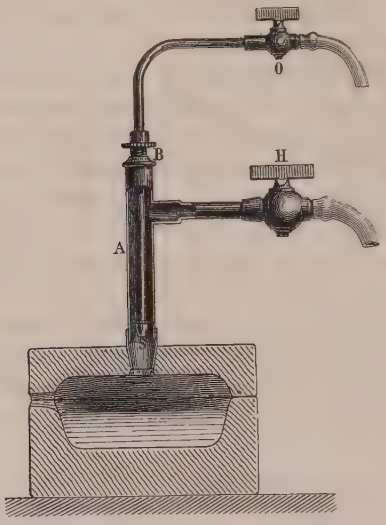
PLATINE ET COMPOSÉS.

PLATINE MÉTALLIQUE.

$$Pt = 98{,}5 = 1231{,}25.$$

983. **Fabrication.** — Ce métal se rapproche de l'or par son inaltérabilité. Il possède la teinte blanche de l'argent, souillée par une nuance grise, et c'est de là que lui vient son nom (*platina, petit argent*). Il est très-malléable, très-ductile et très-tenace : on en fait des fils qui ont 1/1200^e de millimètre. Il a la mollesse du cuivre. Il a été considéré comme infusible, tant qu'on n'a pas eu à sa disposition la pile électrique et le chalumeau oxyhydrique ; mais aujourd'hui, MM. Henri Sainte-Claire Deville et Debray sont arrivés à le fondre en quantités considérables, dans des fours en chaux, par le moyen de la flamme du gaz de l'éclairage alimentée par de l'oxygène pur.

Leur chalumeau se compose d'un cylindre en cuivre A terminé par un ajutage en platine légèrement conique (*fig.* 341);



(Fig. 341.)

dans ce cylindre pénètre un tube de cuivre BS dont l'extrémité S est également en platine; ce tube est maintenu par une vis B qui permet d'élever ou d'abaisser cet ajutage. Le gaz de l'éclairage entre par le robinet H, et l'oxygène arrive, par le robinet O, d'un gazomètre où il est enfermé sous une pression de 4 à 5 centimètres de mercure.

Le four est en chaux : il se compose d'une sole, et d'un couvercle, qui sont à peu près cylindriques et entourés de fils de fer fortement serrés.

On ouvre d'abord le robinet H, et l'on enflamme le gaz; on donne ensuite un peu d'oxygène, et quand les parois du four sont échauffées on ouvre en plein le robinet O. Le platine est introduit en lames par une ouverture latérale; quand la fusion est opérée on le coule dans une lingotière en fer recouverte de plombagine. On a pu fondre par ce procédé 100 kilogrammes de platine à la fois.

Ce métal liquéfié absorbe l'oxygène et roche comme l'argent. La densité du platine fondu est de 21,15.

Mousse de platine. — Jusqu'à ces temps derniers, le platine s'obtenait par le procédé suivant. On calcinait du chlorure double de platine et d'ammoniaque, ce qui donnait une masse poreuse, friable, qu'on connaît sous le nom de *mousse* ou d'*éponge* de *platine*. Ce platine était réduit en poudre fine dans un mortier de bois en présence de l'eau, puis comprimé dans un cylindre d'acier. Le pain obtenu était porté au rouge vif à plusieurs reprises, puis battu au marteau; enfin, la masse était façonnée en lames, en capsules, en creusets par un long travail au marteau.

Noir de platine. — Outre les états précédents, on connaît encore le platine à l'état de *noir;* pour le préparer on traite du bichlorure de platine par une solution alcoolique de potasse; il se précipite une poudre noire qu'on lave avec de l'acide azotique, puis avec de la potasse caustique. La théorie de cette opération est très-simple : la potasse précipite l'oxyde de platine, et l'alcool réduit ce composé.

984. **Propriétés.** La propriété capitale du platine est son *pouvoir catalytique* (67), c'est-à-dire la remarquable facilité avec laquelle il produit les réactions chimiques, sans qu'il subisse lui-même la plus légère altération. Le noir de platine la possède au suprême degré : 1 volume de noir de platine absorbe 745 volumes d'hydrogène; par conséquent, l'hydrogène se trouve réduit environ à 1/1500^{e} de son volume, puisque la densité du platine est sensiblement égale à 2; et peut-être cet hydrogène est-il liquide dans son intérieur. Cette condensation énorme produit une élévation de température considérable. Le noir de platine devient incandescent quand on l'humecte d'alcool, et ce liquide prend feu.

L'éponge de platine est moins active; cependant elle produit une foule de réactions, parmi lesquelles nous citerons la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène (67), la transformation de l'ammoniaque en acide azotique (247), la réaction inverse (211) et le changement de l'acide sulfureux en acide sulfurique par l'oxygène sec (280). Comme la chaleur

seule ne peut pas produire ces dernières combinaisons, il faut nécessairement admettre que, dans certains cas au moins, la chaleur, dégagée par la condensation des gaz dans le platine, n'est pas la cause des phénomènes catalytiques.

Le platine agrégé par la compression, et même le platine fondu, sont susceptibles de devenir incandescents au contact d'un mélange d'air et d'hydrogène. L'expérience est très-facile à réaliser : on porte un creuset de platine au rouge sur une lampe à gaz alimentée par un courant d'air, puis on éteint la flamme. Si, lorsque le creuset est froid, on fait dégager de nouveau le gaz, on voit peu à peu le creuset rougir, et la lampe se rallumer au contact du platine incandescent.

Le platine n'est pas oxydable directement. Le chlore et, par conséquent, l'eau régale l'attaquent. Il est percé par le phosphore, par l'arsenic, et par un mélange d'acide borique ou d'acide silicique et de charbon. Les alcalis l'altèrent rapidement à chaud. Il s'unit à beaucoup de métaux, et il en résulte des alliages qui fondent facilement ; par conséquent, il faut bien se garder de chauffer dans du platine des composés métalliques faciles à réduire. Cependant, le platine ne s'amalgame pas directement, et cette propriété permet de le séparer facilement de l'or.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU PLATINE.

985. **Oxydes de platine.** — On en connaît deux : leurs formules sont PtO et PtO^2. Ce sont des bases faibles, sans aucun intérêt, qu'on obtient en versant de la potasse dans les chlorures correspondants.

Chlorures de platine. — Il en existe deux : leurs formules sont analogues à celles des oxydes. Le premier $PtCl$ est une poudre verdâtre, insoluble dans l'eau, qu'on obtient en chauffant vers 200° l'autre chlorure, tant qu'il se dégage du chlore.

Ce chlorure, traité par l'ammoniaque, donne un composé cristallin qui a pour formule,

$$PtCl, AzH^3 ;$$

si l'on continue l'action de l'ammoniaque on obtient un autre composé dont la formule est

$$PtCl,\ 2AzH^3 + HO.$$

Ce chlorure, traité par l'azotate d'argent, donne le sel

$$(PtO\ 2AzH^3), AzO^5,$$

duquel on peut retirer le composé

$$PtO\ 2AzH^3 + HO,$$

qui est une base très-énergique.

986. **Bichlorure de platine Pt Cl². Caractères de la dissolution de platine** — Le bichlorure de platine est le seul sel de platine employé. Il se prépare en dissolvant le platine dans l'eau régale; on évapore la solution à siccité, et on la reprend par l'eau. La dissolution est orangée, elle précipite les sels de potasse et d'ammoniaque en dissolution concentrée : ces précipités sont formés de petits octaèdres réguliers dont les formules sont,

$$K\,Cl, PtCl^2$$
$$AzH^4\,Cl,\ PtCl^2.$$

Ces chlorosels sont peu solubles dans l'eau pure, et insolubles dans un mélange d'alcool et d'eau. Ils servent à caractériser et à doser le platine, ainsi que les sels de potasse et d'ammoniaque.

La solution de bichlorure de platine donne avec l'acide sulfhydrique un précipité noir de sulfure de platine, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

987. **État naturel.** — Le platine fait partie d'un groupe de métaux que l'on trouve tous réunis dans un minerai, qu'on nomme la *mine de platine*. Ces métaux sont au nombre de six : le platine, le rhodium, l'iridium, le palladium, le ruthénium et l'osmium. Cette mine se rencontre au milieu de sables renfermant, en outre, de l'or et beaucoup d'autres métaux; on la trouve en Californie, dans la Nouvelle-Grenade, et principalement dans les monts Ourals.

Ces métaux ont plusieurs caractères communs : les principaux sont leur affinité pour le chlore, le brome, l'iode et le cyanogène, et la tendance qu'ont leurs chlorures à former des sels doubles avec les chlorures alcalins. Ils sont aptes à produire les phénomènes catalytiques. Leurs composés sont très-peu stables.

La séparation de ces métaux est extrêmement difficile; après de longs traitements on arrive à isoler le chloroplatinate d'ammoniaque, $Az\,H^4\,Cl, Pt\,Cl^2$, qui sert ensuite à préparer le platine et ses composés.

MÉTHODE POUR RECONNAITRE L'ACIDE, C'EST-A-DIRE LE GENRE D'UN SEL.

988. On commence par dissoudre le sel ; à cet effet, on le traite par l'eau froide ou chaude. S'il ne dissout pas, ce n'est pas un azotate, et alors on ajoute de l'eau aiguisée par l'acide azotique. S'il ne se dissout pas davantage, on peut être sûr que ce n'est pas un carbonate, et alors on le fond au rouge, dans un creuset de platine, avec du carbonate de soude.

Prenons le cas le plus complexe, c'est-à-dire supposons qu'il se soit dissous dans l'eau.

1^er^ **Essai.** — On verse dans la liqueur de l'azotate de baryte : s'il y a un précipité il peut être dû aux acides suivants :

SO^3	CO^2
HFl	SO^2
	S^2O^2
	PhO^5
	BoO^3
	SiO^3.

On ajoute de l'acide azotique : si le précipité ne se dissout pas, c'est que l'on avait affaire à un des deux premiers acides. On reconnaîtra l'acide fluorhydrique en chauffant le sel avec de l'acide sulfurique, dans un creuset de platine recouvert d'une lame de verre, ou mieux de cristal de roche (433). Ces matières ne seront pas attaquées dans le cas de l'acide sulfurique.

On reconnaîtra les autres acides dans la liqueur primitive par les caractères suivants :

Les *carbonates* dégagent, au contact d'un acide, un gaz incolore, troublant l'eau de chaux, et éteignant les corps en combustion (568).

Les *sulfites* produisent un gaz doué de l'odeur suffocante que dégage l'allumette soufrée qu'on brûle; la liqueur reste limpide.

Les *hyposulfites* fournissent le même gaz, mais la liqueur se remplit d'un dépôt laiteux de soufre (323).

Les *phosphates* précipitent les sels d'argent en blanc ou en jaune (459).

Traités par l'ammoniaque et le chlorhydrate d'ammoniaque, ils donnent avec les sels de magnésie un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien.

Les *borates* fournissent avec l'acide sulfurique un précipité qui se dissout dans un excès d'eau; quand on met le feu à un mélange de borate, d'acide sulfurique et d'alcool, la flamme se colore en vert jaunâtre (514).

Les *silicates* donnent avec l'acide sulfurique un précipité blanc insoluble dans l'eau (529).

Les sels de ces deux dernières séries produisent un gaz très-fumant, lorsqu'on les chauffe avec du spath fluor et de l'acide sulfurique (520).

2^e **Essai.** — Quand la liqueur n'a pas précipité par l'azotate de baryte, on y verse du nitrate d'argent; s'il se fait un précipité, le sel est

un chlorure	(357)
un bromure	(408)
un iodure	(413)
un cyanure	(638)
ou un sulfure	(699)

On trouvera aux paragraphes indiqués les caractères de ces sels.

3^e **Essai.** — Lorsque la solution n'a précipité ni par l'azotate de baryte, ni par l'azotate d'argent, on la chauffe avec de l'acide sulfurique.

S'il se dégage des vapeurs elles peuvent être attribuées aux acides,

$$Az\,O^5$$
$$Cl\,O^5.$$

Dans le cas des *azotates*, les vapeurs sont blanches. Ces sels, chauffés avec de l'acide sulfurique et de la tournure de cuivre, produisent des vapeurs rutilantes en présence de l'air. Ils colorent en rose ou en violet de l'acide sulfurique tenant en suspension du sulfate de fer. Enfin les azotates fusent sur les charbons ardents (214).

Les chlorates produisent avec l'acide sulfurique une vapeur vert-jaunâtre d'acide hypochlorique. Ils déflagrent sur les charbons ardents.

MÉTHODE POUR RECONNAITRE LA BASE, C'EST-A-DIRE L'ESPÈCE D'UN SEL.

989. Il faut d'abord dissoudre le sel : à cet effet, on le traite par l'eau froide ou chaude. S'il ne se dissout pas, on peut en conclure que le sel n'est pas à base de soude, et alors on le fond au rouge avec du carbonate de soude en excès. Le sel devient alors soluble dans les acides.

Ceci fait, on classe les oxydes en cinq groupes par l'emploi de quatre réactifs.

1^er^ *Groupe*. On verse de l'acide chlorhydrique dans la solution : l'argent, le mercure au minimum d'oxydation, le plomb se précipitent.

2^e^ *Groupe*. Lorsque cet essai a été négatif, on ajoute de l'acide sulfhydrique dans la liqueur. S'il y a un précipité, on le fait macérer pendant quelque temps avec du sulfhydrate d'ammoniaque : les sulfures d'or, de platine, d'étain, d'antimoine, d'arsenic, d'abord précipités, se redissolvent, tandis que les sulfures de bismuth, de plomb, et le sulfure Hg S restent insolubles.

3^e^ *Groupe*. Si l'acide chlorhydrique et l'acide sulfhydrique n'ont produit aucun précipité, on sature la liqueur par de l'ammoniaque, et l'on y verse du sulfhydrate d'ammoniaque : le précipité, s'il s'en forme un, annonce la présence du fer, du zinc, du chrome, du manganèse ou de l'alumine.

4^e^ *Groupe*. Lorsque les essais précédents n'ont pas donné de résultats, on verse dans la liqueur primitive du carbonate de soude, qui précipite la baryte, la strontiane, la chaux et la magnésie.

5^e^ *Groupe*. La potasse, la soude et l'ammoniaque restent dissoutes.

Une fois que l'on a déterminé le groupe où se trouve l'oxyde métallique, on détermine son espèce par l'emploi des réactifs spéciaux. Voici un tableau donnant la marche à suivre :

- Le sel étant dissous, on verse de l'acide chlorhydrique dans une portion de la liqueur.
  - Il se produit un précipité blanc de chlorure.
    - Ce précipité se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante.
    - Ce précipité ne se dissout pas dans l'eau bouillante : on le traite par l'ammoniaque.
      - Il se dissout.
      - La masse noircit
  - Il ne se forme pas de précipité : on verse dans cette liqueur une solution d'acide sulfhydrique ; ou mieux, on y dirige un courant de gaz sulfhydrique.
    - Il se produit un précipité de sulfure : on le lave, puis on le fait macérer pendant une demi-heure avec du sulfhydrate d'ammoniaque, à une température de 40° à 50°.
      - Le sulfure se dissout.
        - Le sulfure est noir.
          - La liqueur
          - La liqueur
        - Le sulfure est brun marron.
          - La liqueur
        - Le sulfure est jaune : on le recueille, on le sèche, et on le grille dans un tube ouvert.
          - Il ne se
          - Il se volatilise
      - Le sulfure ne se dissout pas : on le traite par l'acide nitrique.
        - Il ne se dissout pas.
          - La liqueur
        - Il se dissout : on verse de l'ammoniaque dans la liqueur primitive.
    - Il ne se déclare pas de précipité : on neutralise la liqueur par de l'ammoniaque et, (qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas de précipité), on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque.
      - On obtient un précipité : on le dissout dans l'acide nitrique ; puis on verse dans la solution du chlorhydrate d'ammoniaque, et un excès d'ammoniaque.
        - Il ne se produit pas de précipité :
          - La liq. primit.
          - La liq. primit précipite en blanc, on en blanc rosé, par le sulfhydrate d'ammoniaque.
        - Il se forme un précipité :
          - Ce précipité
          - Ce précipité
          - Ce précipité
      - On n'obtient pas de précipité : on verse dans la liqueur du carbonate de soude.
        - Il se produit un précipité : on le dissout dans l'acide nitrique, puis on ajoute à la solution du chlorhydrate d'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque.
          - Il ne se forme
          - Il se produit un précipité : on verse du sulfate de chaux dissous dans la liqueur primitive.
        - Il ne se forme pas de précipité : on verse du bichlorure de platine dans la liqueur primitive.
          - On obtient un précipité jaune.
          - On n'obtient

La liqueur primitive précipite en blanc les sulfates dissous	*Sel de plomb.*
. . . . .	*Sel d'argent.*
. . . . .	*Sel de mercure au minimum.*
primitive précipite en brun par le sulfate de protoxyde de fer .	*Sel d'or.*
primitive précipite en jaune par le chlorhydrate d'ammoniaque. .	*Sel de platine.*
primitive précipite en marron ou en pourpre par le chlorure d'or.	*Sel d'étain au minimum.*
volatilise pas	*Sel d'étain au maximum.*
On cherche dans la liqueur primitive, par l'appareil de Marsh, si le corps est de l'arsenic ou de l'antimoine	*Composé d'arsenic ou d'antimoine.*
primitive précipité en rouge par l'iodure de potassium	*Sel de mercure au maximum.*
Il se forme un précipité blanc; la liqueur primitive se trouble au contact d'un grand excès d'eau	*Sel de bismuth.*
Il se produit une liqueur d'un bleu intense; la liqueur primitive est bleuâtre	*Sel de cuivre.*
precipite en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque	*Sel de nickel ou de cobalt.*
La liqueur primitive fournit avec la potasse un précipité blanc, soluble dans un excès d'alcali	*Sel de zinc.*
La liqueur primitive donne avec la potasse un précipité blanc, brunissant à l'air, insoluble dans un excès d'alcali	*Sel de manganèse.*
est verdâtre	*Sel de chrome.*
a l'apparence de la rouille	*Sel de fer.*
est blanc	*Sel d'alumine.*
pas de precipité; on en obtient un en ajoutant du phosphate de soude.	*Sel de magnésie.*
Il ne se forme pas de précipité. La liqueur primitive donne avec l'oxalate d'ammoniaque un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique.	*Sel de chaux.*
Il se produit un précipité: on verse de l'acide hydrofluosilicique dans la liqueur primitive . . — On n'obtient pas de précipité	*Sel de strontiane.*
Il se produit un précipité: on verse de l'acide hydrofluosilicique dans la liqueur primitive . . — On obtient un précipité . . .	*Sel de baryte.*
La liqueur primitive dégage des vapeurs alcalines quand on la chauffe avec de la potasse ou de la chaux	*Sel d'ammoniaque.*
La liqueur primitive ne dégage pas de vapeurs alcalines quand on la chauffe avec de la potasse ou de la chaux	*Sel de potasse.*
pas de précipité	*Sel de soude.*

CHIMIE ORGANIQUE.

990. **Substances organisées, substances organiques proprement dites.** — Les corps dont il nous reste à faire l'étude diffèrent des précédents par leur origine : ils prennent naissance dans les organes des végétaux et des animaux, ou bien ils dérivent de ces corps-là.

Cette différence dans l'origine correspond, pour certaines de ces substances au moins, à des différences profondes dans la plupart des caractères physiques. Les substances, qui font partie constitutive des organes, se présentent en masses globulaires ou arrondies, et ne sont pas susceptibles de cristalliser, ou de se volatiliser sans se détruire. On les désigne par le nom de substances *organisées :* telles sont l'amidon, la cellulose, la fibrine. A côté de ces corps, il en est d'autres, qui affectent des formes cristallines, qui entrent en fusion ou qui distillent à une température fixe, qui, en un mot, offrent les mêmes caractères que les espèces minérales. On les appelle substances *organiques proprement dites :* telles sont le sucre, l'acide acétique, la quinine.

991. **Analogies et différences entre les corps minéraux et organiques.** — Les uns et les autres résultent de l'union des mêmes corps simples ; mais les matières minérales sont formées par les 64 éléments, tandis que l'immense majorité des substances organiques n'en contient que quatre, qui sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Toutes renferment du carbone : aussi dit-on quelquefois que la chimie organique est l'étude des combinaisons du carbone. Les matières végétales

sont rarement azotées; ce sont d'ordinaire des corps ternaires comme le sucre $C^{12}H^{11}O^{11}$, ou des composés binaires (carbures d'hydrogène) tels que l'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$. Les substances animales sont en général azotées.

Outre ces quatre éléments, on trouve dans les organes des végétaux et des animaux de minimes proportions de matières minérales, variables avec les espèces; ces substances constituent les cendres que laissent les corps organiques quand on les brûle. Enfin, on y rencontre, par exception, du soufre et du phosphore.

On serait tenté de penser qu'il y a peu d'espèces organiques, puisque le nombre des éléments qui servent à les produire est si restreint. Loin de là; leur quantité est extrêmement grande, parce que l'union des éléments n'a pas lieu en un très-petit nombre de proportions, comme dans les minéraux, mais qu'au contraire les corps simples se groupent deux à deux, trois à trois, quatre à quatre, dans des rapports d'équivalents très-complexes : Ainsi,

la formule de la quinine est $C^{40}H^{24}Az^2O^4$,
— l'acide stéarique est $C^{36}H^{36}O^4$,

et il y en a de beaucoup plus compliquées encore.

Il est une autre circonstance qui fait croître considérablement le nombre des corps organiques : c'est la remarquable facilité avec laquelle leurs éléments s'ajoutent en même quantité, mais d'une façon différente, pour constituer des corps isomères, c'est-à-dire des corps possédant la même composition, mais doués de propriétés physiques et chimiques différentes (109).

Qui pourrait croire *à priori* que des corps, aussi opposés par leur odeur, leur saveur que les essences de térébenthine, d'orange et de citron, ont exactement la même composition chimique?

Suit-il de là qu'il y ait une chimie minérale et une autre chimie, la chimie organique? Nullement; ces différences tiennent à ce que la force inconnue de l'homme, qui produit ces effets, la force vitale, peut sans effort grouper de mille

manières ces quelques éléments, de façon à en produire les êtres les plus divers. Ne voit-on pas, en effet, croître côte à côte sur le même sol les végétaux les plus opposés ; les uns contenant des poisons énergiques, les autres renfermant des agents inoffensifs, ou même des produits alimentaires ! ne voit-on pas une même plante élaborer dans ses tissus des principes comestibles à côté de matières vénéneuses ! Mais on ne doit pas perdre de vue que la nature minérale a été le point de départ et qu'elle sera la fin de toutes ces substances. La force vitale les produit par la réaction mutuelle de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique, de l'eau et de l'ammoniaque, c'est-à-dire des corps minéraux ; et quand la *vie* se retire, tous ces éléments retournent à la terre, à l'air et à l'eau, c'est-à-dire à la nature minérale.

S'il existe deux chimies, où placera-t-on l'acide carbonique, qui forme, à l'état de calcaire, la majeure partie de l'écorce du globe, et qui se produit dans l'organisme animal; l'urée qui se retire en abondance des urines, et que M. Wohler nous a appris à préparer artificiellement à l'aide d'éléments minéraux, l'ammoniaque et l'acide cyanique?

Enfin, le faible sillon que l'homme trace à côté de celui de la nature, montre que l'on peut faire pénétrer dans ces substances le chlore, le brome, l'iode et la plupart des autres corps simples, pour constituer des espèces, très-nombreuses aujourd'hui, qui présentent avec les matières minérales les plus grands traits de ressemblance.

Action des principaux agents. — Puisque les corps organiques sont formés des mêmes éléments que les produits minéraux, il est clair qu'ils subiront les mêmes réactions générales, quand on les soumettra à l'action des mêmes agents. Cependant, il est un fait à noter; comme, parmi les quatre éléments des matières organiques, trois sont volatils, deux sont éminemment combustibles, et l'un d'eux, l'azote, a des affinités très-faibles, l'action sera plus profonde et plus énergique sur les corps organiques que sur les produits minéraux.

992. **Action de la chaleur.** — Certaines substances sont vola-

tiles, tels sont l'éther, le camphre, l'acide acétique, la nicotine. D'autres sont fixes, et alors la chaleur les détruit: les produits de cette décomposition sont variables avec la nature de la substance et avec la température. En général, et surtout si la chaleur est forte, la décomposition est profonde, et les produits formés n'ont aucun rapport avec la substance qui les a fournis : on y trouve le plus souvent de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, des carbures d'hydrogène gazeux, de l'eau, des huiles, des goudrons, de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique.

Cependant, M. Pelouze a fait voir que certaines substances, soumises à une distillation opérée à une température modérée, éprouvaient une altération moins profonde, et qu'elles se dédoublaient en d'autres matières dont la composition présente une relation simple avec celle de la substance initiale. Les acides tartrique, citrique, gallique sont dans ce cas. Les produits dérivés de cette façon sont appelés des *substances pyrogénées*.

La chaleur est susceptible de donner naissance à des phénomènes d'isomérie et de dimorphisme. Le blanc d'œuf est formé par une matière liquide, l'albumine; quand on le chauffe, il se solidifie parce que l'albumine se coagule, c'est-à-dire se change en une modification isomérique insoluble.

Le sucre cristallisé, chauffé à la température de sa fusion, se transforme en un corps vitreux, qu'on nomme le *sucre d'orge*, qui fond à une température plus basse que le sucre ordinaire, et qui est suceptible de recristalliser à la longue.

993. **Action des principaux corps.** — L'oxygène attaque facilement un grand nombre de composés organiques : les huiles rancissent à l'air, l'essence de térébenthine s'y épaissit.

Le soufre et le phosphore se dissolvent dans quelques matières organiques.

Le chlore, le brome et l'iode donnent naissance à des produits de substitution (353).

Les autres métalloïdes sont, en général, sans action sur ces corps.

L'eau dissout les matières organiques très-oxygénées ; l'alcool, l'éther, les essences dissolvent celles où le carbone et où l'hydrogène prédominent.

L'acide azotique oxyde les matières organiques, ou bien il donne naissance à des produits de substitution, dans lesquels l'hydrogène est remplacé par des équivalents égaux d'acide hypoazotique (213).

L'acide sulfurique produit aussi diverses séries de phénomènes. Quelquefois, il se combine simplement à la matière organique : l'alcool s'unit *à froid* l'acide sulfurique pour donner de l'acide sulfovinique. D'autres fois il détermine une formation d'eau : l'alcool *chauffé* avec de l'acide sulfurique fournit de l'eau et de l'hydrogène bicarboné. Enfin, l'action est quelquefois plus profonde, et le charbon est mis en liberté, ou même transformé en acide carbonique (*préparation de l'acide sulfureux*).

L'acide phosphorique anhydre est un agent énergique de déshydratation.

Outre ces actions particulières, il est clair que les acides réagissent sur les bases organiques pour former des sels.

Il en est de même des bases minérales. Elles se combinent aux acides organiques, mais elles peuvent aussi produire d'autres phénomènes. L'ammoniaque est susceptible de former des corps spéciaux, nommés *amides*. La potasse et la soude, chauffées vers 200° avec certains corps neutres, les détruisent en donnant de l'acide acétique, de l'acide oxalique, de l'acide carbonique, etc. ; si ces corps sont azotées, il se dégage de l'ammoniaque et il reste un cyanure. Enfin, les alcalis peuvent dédoubler certaines bases organiques : sous leur influence la quinine se transforme en quinoléine.

Un grand nombre de matières organiques éprouvent une altération profonde, lorsqu'on les abandonne à elles-mêmes en présence de l'air et de l'eau ; ces transformations seront étudiées sous le nom de *fermentations*.

994. **Analyse immédiate.** Il est rare que les végétaux et les

animaux nous offrent les espèces à l'état de pureté. De même, par exemple, qu'une terre est un mélange d'argile, de sable et de calcaire, un organe quelconque est un mélange de diverses espèces : ainsi, le citron renferme une essence, de l'acide citrique, du sucre, de l'albumine, de la cellulose, etc.

La première chose à faire, quand on veut étudier un produit naturel, c'est d'en séparer les diverses espèces, qu'on appelle d'ordinaire les *principes immédiats*. Cette première sorte d'analyse prend le nom d'analyse *immédiate*.

L'extrême mobilité des éléments organiques oblige à recourir à des procédés peu énergiques. La calcination est impossible, car le composé serait détruit; on peut tout au plus recourir à la distillation, et encore n'est-ce que dans certains cas spéciaux.

On ne doit pas davantage faire usage de réactifs puissants parce que la matière serait attaquée. L'analyse immédiate repose sur l'emploi des dissolvants, l'eau, les essences, l'alcool, l'éther, employés à froid, puis à chaud, les uns après les autres ; on peut aussi faire intervenir des bases et des acides étendus. Un citron, traité par l'eau froide, lui abandonnera l'acide citrique, le sucre et de l'albumine. Cette dissolution, chauffée vers 75°, fournira un dépôt d'albumine insoluble, et une liqueur de laquelle on pourra séparer l'acide par l'action de l'alcool ou d'une base faible.

La cellulose et l'essence seront faciles à isoler, soit en distillant avec de l'eau le zeste du citron, soit en le traitant par l'éther, qui ne dissoudra que le second de ces produits.

Souvent, les substances qui constituent le mélange sont volatiles. Théoriquement, rien n'est plus simple alors que leur séparation; on les distille en fractionnant les produits, parce que le point d'ébullition des diverses substances est différent. Pratiquement, la séparation est difficile; et elle ne peut être opérée qu'à la suite de plusieurs rectifications, parce que le produit le plus volatil entraîne une notable proportion du produit le plus fixe.

Une substance est un principe immédiat organique pur, lorsqu'elle fournit des cristaux parfaitement semblables à toutes les époques de la cristallisation, ou lorsqu'elle fond ou qu'elle entre en ébullition à une température constante, qui est toujours la même pour les divers échantillons.

Lorsqu'on est arrivé par l'analyse immédiate à isoler des principes purs, on détermine alors leur composition élémentaire.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

995. Cette analyse a pour but de faire connaître la nature et la proportion des corps simples qui sont dans un principe immédiat.

Principe. On brûle l'hydrogène et le carbone au moyen de l'oxygène, et l'on pèse l'eau et l'acide carbonique produits ; du poids de ces composés on déduit le poids de l'hydrogène et du carbone.

L'azote est dosé à l'état libre ou à l'état d'ammoniaque.

L'oxygène est donné par différence.

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

Nous venons d'indiquer le principe de la méthode. Elle a été imaginée par Gay-Lussac et Thénard, qui brûlaient la substance en la chauffant par petites portions avec du chlorate de potasse. Elle a été perfectionnée par divers chimistes, et notamment par M. Liebig, à qui l'on doit le procédé suivi maintenant. On chauffe la matière avec de l'oxyde de cuivre Cu O, substance qui a l'avantage de fournir l'oxygène, sans danger d'explosion, et au contact du carbone et de l'hydrogène seulement. On substitue quelquefois à l'oxyde de cuivre divers corps, et notamment le chromate de plomb.

Pour obtenir les quantités d'hydrogène et de carbone, qui existent dans le poids de matière sur lequel on a opéré, il suffit de prendre $\frac{1}{9}$ du poids de l'eau trouvée (158), et les $\frac{3}{11}$ du poids de l'acide carbonique (572). On rapporte ensuite ces poids à 100 parties de matière.

996. 1° **Substance ne renfermant pas d'azote. Préparation de l'analyse.** — La combustion s'opère dans un tube

en verre vert de 60 centimètres de longueur sur 15 millimètres de diamètre environ ; on l'étire en pointe à l'une de ses extrémités, on le nettoie, et on le sèche avec les plus grands soins, en y passant de l'oxyde de cuivre encore chaud que l'on rejette ensuite.

L'oxyde de cuivre ne doit être, ni en poudre ni en plaques épaisses. On l'obtient à un état convenable en grillant du cuivre au rouge sombre, soit dans un têt en terre, soit dans un creuset en terre percé par le fond. De temps en temps, on retire la matière, et on la frotte sur un tamis pour détacher les écailles d'oxyde formées ; puis on recommence à griller le cuivre non oxydé, jusqu'à ce qu'il soit complètement transformé en oxyde.

On calcine cet oxyde dans un creuset en terre au moment de s'en servir, parce qu'il absorbe à l'air une certaine quantité d'humidité, et l'on s'en sert lorsqu'il est encore un peu tiède, à moins que la substance à analyser ne soit très-volatile.

Pour introduire commodément les matières dans le tube, on les prend avec une petite lame de laiton mince que l'on a recourbée, et on place dans ce tube (*fig.* 342) :

(Fig. 342.)

En AB, de l'oxyde pur ;

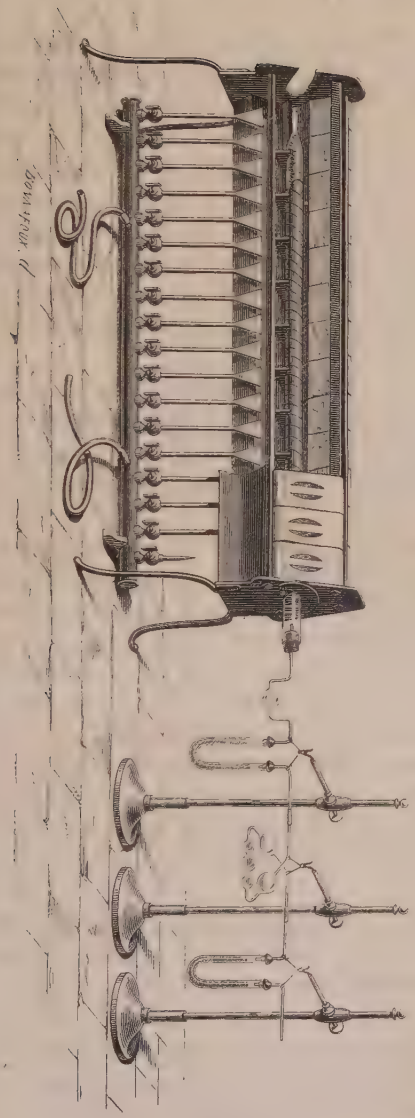
En BC, un mélange d'oxyde et de la matière, fait avec soin dans un mortier de porcelaine séché lui-même avec de l'oxyde tiède.

En CD, de l'oxyde de cuivre avec lequel on a nettoyé la plaque en laiton, le pilon, et le mortier, pour qu'il ne se perde pas de matière.

En DE, de l'oxyde de cuivre.

(Fig. 343.)

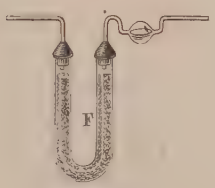
On enroule et l'on serre autour de ce tube une bandelette de laiton mince (*clinquant*) ; on place ce tube sur une grille



(Fig. 344.)

en tôle ou sur un réchaud à gaz (*fig.* 344) disposé à cet effet, et l'on y adapte :

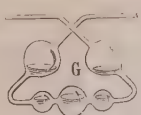
1° Un petit tube F (*fig.* 345) ayant environ



(Fig. 345.)

10 à 12$^{c.m.}$ de hauteur. Ce tube porte une petite boule dans laquelle vient se condenser la presque totalité de l'eau, et il contient de la pierre ponce calcinée, qu'on a *légèrement* mouillée avec de l'acide sulfurique concentré. Ce tube est pesé avant et après l'expérience ; la différence de poids fait connaître la quantité d'eau formée.

2° Un tube à boules de Liebig G (*fig.* 346)



(Fig. 346.)

(Fig. 347.)

également pesé, contenant une solution de potasse à demi concentrée.

3° Un tube H (*fig.* 347), renfermant de la potasse fondue, qui a pour but de dessécher les gaz qui ont traversé le tube à boules et de retenir l'acide carbonique qui aurait pu ne pas s'y absorber. Ces deux tubes sont pesés ensemble avant et après l'expérience; la différence de poids donne la quantité d'acide carbonique.

4° Un tube, non indiqué dans la figure, renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique destinée à empêcher l'humidité de l'air extérieur de pénétrer dans l'appareil; ce tube n'est pas pesé.

Le bouchon qui est en E est séché avec soin. Les tubes de caoutchouc vulcanisé, qui rejoignent les autres parties de l'appareil, ont été traités par une solution faible et chaude de potasse, pour enlever l'excès de soufre qu'ils contiennent toujours.

997. **Marche de l'opération.** — On commence à chauffer vers l'ouverture E, et l'on avance peu à peu le feu de façon qu'il y ait une longue colonne d'oxyde portée au rouge, avant qu'on ne chauffe la matière. On dirige la combustion de celle-ci avec lenteur, en se guidant sur le passage du gaz dans le tube à boules; il doit se dégager à peu près une bulle par seconde.

Quand tout le tube à combustion est porté au rouge, on fait pénétrer la pointe A dans un tube en caoutchouc, communiquant avec un gazomètre d'oxygène muni de tubes renfermant des matières avides d'eau et d'acide carbonique, et l'on casse la pointe en appuyant avec une pince sur le caoutchouc.

L'oxygène chasse l'acide carbonique et la vapeur d'eau qui restent dans l'atmosphère du tube, brûle le carbone qui a pu échapper à la combustion, et réoxyde le cuivre réduit, de sorte que cet oxyde peut servir de nouveau.

Quand il se dégage de l'oxygène au bout du quatrième tube, on sépare le bouchon E et l'on aspire avec la bouche dans ce dernier tube pour remplacer l'oxygène par de l'air et placer par

conséquent les tubes dans les conditions où ils ont été pesés avant l'analyse.

Quand le tube F a été pesé, on le secoue pour chasser l'eau condensée dans la boule; par ce moyen ce tube peut servir un assez grand nombre de fois.

On emploie de 2 à 5 décigrammes de matière. Si elle est solide on la pèse dans une petite capsule. Si elle est liquide on la pèse dans un tube, à moins qu'elle ne soit très-volatile, auquel cas on emploie une ampoule, qu'on casse au moment de l'introduire. La matière doit avoir été parfaitement desséchée : quand elle est solide on la fond, ou du moins on la chauffe dans une étuve, vers 100° ou 110°, tant qu'elle perd du poids; lorsqu'elle est liquide et volatile on la distille sur du chlorure de calcium fondu.

997. 2° **Substance renfermant de l'azote.** — On opère de la même façon; seulement on donne au tube à combustion 10 centimètres de longueur de plus, et on place de D en E du cuivre en planures, réduit de son oxyde par l'hydrogène. Ce cuivre a pour but de ramener à l'état d'azote une certaine quantité d'acide hypoazotique, qui se forme d'ordinaire, et qui viendrait se dissoudre dans la potasse du tube de Liebig.

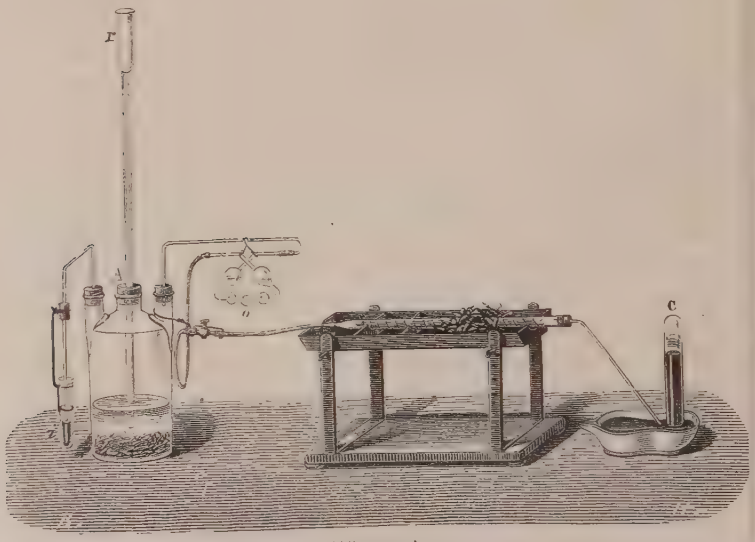
DOSAGE DE L'AZOTE.

998. 1° **Dosage de l'azote à l'état libre, ou procédé de M. Dumas.** — Le tube à combustion est préparé comme pour

(Fig. 348.)

le dosage précédent (*fig.* 348). On adapte en E un tube à gaz se rendant sur une cuve à mercure, et en A un appareil producteur d'acide carbonique, qui affecte des formes variables

avec les opérateurs (*fig.* 349). Le gaz, produit dans le vase A, se lave dans le tube o.



(Fig. 349.)

On commence par remplir l'appareil d'acide carbonique ; quand le gaz, qui se dégage, est complétement absorbable par la potasse, on chauffe le tube en combustion (997) en n'entretenant plus qu'un très-léger dégagement d'acide carbonique, et on recueille les gaz dans une éprouvette C, contenant vingt à trente centimètres cubes de solution de potasse. Lorsque tout le tube a été porté au rouge, on balaye l'azote qui y reste par un courant plus vif d'acide carbonique, prolongé pendant dix minutes au moins.

On transvase l'azote dans un tube gradué, puis l'on mesure son volume.

On ramène ce volume au volume qu'il occuperait à 0° et à la pression de 76$^{cm.}$ en appliquant la formule connue :

$$V_o = V. \frac{1}{1 + 0{,}00367.t} . \frac{H - f}{0{,}760},$$

et l'on détermine le poids P de ce volume par la formule :

$$P = V_0 \times 0{,}971 \times 0{,}00129.$$

Si l'on conduit trop vite l'opération, il peut arriver que l'azote renferme un peu de bioxyde d'azote; on s'en assure en agitant le gaz avec quelques cristaux de sulfate de protoxyde de fer, qui noircissent dans ce cas. On détermine l'absorption qui s'est faite, et pour avoir la quantité réelle de l'azote on retranche du volume total la moitié du volume absorbé par le vitriol vert (232).

999. 2° **Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.** — *Principe.* On chauffe la matière avec un alcali hydraté. L'eau est décomposée ; l'oxygène se porte sur le carbone pour donner de l'acide carbonique, qui s'unit à l'alcali, et l'hydrogène se combine à l'azote pour former de l'ammoniaque. Ce procédé est du à MM. Will et Warrentrapp. Ces chimistes dosaient l'ammoniaque à l'aide du chlorure de platine. M. Peligot a perfectionné cette méthode en dosant l'ammoniaque par une liqueur titrée d'acide sulfurique.

Ce procédé est très-expéditif, mais il ne s'applique pas aux substances qui renferment l'azote à l'état de composé oxygéné, parce qu'il se forme des azotites. On ne pourrait pas s'en servir pour analyser la nitro-benzine $C^{12}H^5(AzO^4)$, par exemple.

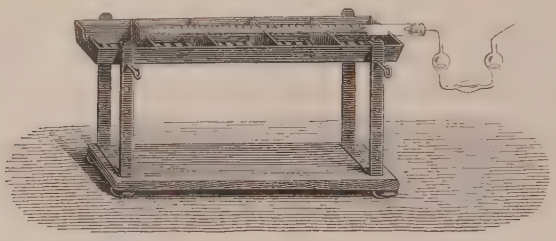
On ne fait pas usage de la potasse ou de la soude seules, parce qu'elles entreraient en fusion et qu'elles perceraient les tubes. On leur substitue un mélange de chaux et de soude connu sous le nom de *chaux sodée*, que l'on prépare en éteignant deux parties de chaux vive avec de l'eau tenant en dissolution une partie de soude caustique, et en calcinant ce mélange.

L'acide titré contient :

$61^{gr},250$ d'acide sulfurique monohydraté par litre, ou
$0^{gr},612$ dix centimètres cubes.

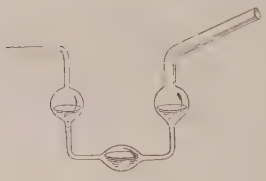
Le calcul montre que le poids $0^{gr},612$ sature $0^{gr},212$ d'ammoniaque, quantité qui correspond à $0^{gr},175$ d'azote.

On prend un tube de 40 à 45 centimètres (*fig.* 350) de longueur. Dans le fond, on place environ un gramme d'acide oxa-



(Fig. 350.)

lique broyé avec une petite quantité de chaux sodée; on le recouvre d'un peu de chaux sodée pure, puis d'un mélange de cet alcali avec la matière à analyser. On nettoie avec soin le mortier avec de la chaux sodée, et on en remplit le tube. On recouvre le tout d'un tampon d'amiante, et l'on adapte un tube à trois boules (*fig.* 351) renfermant 10 centimètres cubes d'acide titré.



(Fig. 351.)

On porte au rouge d'abord la partie la plus rapprochée du tube à boules, puis la portion où est la matière. Quand il ne se dégage plus de gaz, on chauffe l'acide oxalique; ce corps se détruit en acide carbonique, qui s'unit à la soude, et en oxyde de carbone, qui en présence de l'eau la décompose. Il en résulte de l'acide carbonique, qui se combine avec l'alcali, et de l'hydrogène, qui chasse l'ammoniaque restée dans le tube.

Pour doser l'ammoniaque dégagée, on détermine la quantité d'acide sulfurique qui reste libre dans les 10 centimètres cubes employés. On se servait dans l'origine d'une solution de chaux dans l'eau sucrée; il est plus simple de faire usage d'une dissolution très-étendue de potasse ou de soude.

On place 10 centimètres cubes d'acide titré pur dans un vase à fond plat, on les colore par quelques gouttes de tour-

nesol, et on y fait tomber peu à peu avec une burette la solution alcaline jusqu'à ce qu'une goutte fasse passer la liqueur à une teinte violacée persistante. On note le nombre de divisions nécessaire, et l'on refait le même essai avec l'acide qui a été partiellement saturé par l'ammoniaque.

Supposons qu'il ait fallu 48 divisions dans le premier cas
et 29 — second,
19

il en résulte que la quantité d'ammoniaque dégagée correspond à 19 divisions de liqueur alcaline. On aura le poids d'azote correspondant par la proportion :

$$\frac{48}{0^{gr},175} = \frac{19}{x = 0^{gr},069}.$$

Donc le poids de matière organique sur lequel on a opéré contenait 0,069 d'azote.

1000. **Dosage du chlore.**—On place la matière à analyser, dans le fond d'un tube ayant 30 à 40 centimètres de longueur, avec de la chaux vive, bien débarrassée de chlorure, et l'on chauffe au rouge sombre. On plonge alors lefond du tube encore très-chaud dans un grand verre contenant de l'eau ; le tube se brise peu à peu, et la chaux se délite. On la dissout dans de l'acide azotique étendu ; on filtre, et l'on verse de l'azotate d'argent dans la liqueur claire. Il se forme du chlorure d'argent, qu'on lave, qu'on recueille dans une petite capsule de porcelaine, et qu'on pèse après l'avoir fondu.

1001. **Dosage du soufre.**— On oxyde la matière, dans un petit tube à combustion, par un mélange de chlorate et de carbonate de potasse ; on dissout dans l'eau la masse calcinée, et on dose dans la liqueur le soufre à l'état de sulfate de baryte.

1002. **Détermination de l'équivalent.**— Quand on a déterminé, par les moyens précédents, la nature et la proportion des corps simples qui entrent dans un composé, on établit le rapport des équivalents de ces corps simples par le procédé que nous avons fait connaître (122), c'est-à-dire en divisant la quantité trouvée pour chaque corps simple par l'équivalent

de ce corps; on connaît alors l'équivalent de la substance ou l'un de ses multiples.

Pour déterminer l'équivalent vrai, on applique les considérations que nous avons énoncées dans la théorie générale des équivalents (88,89,90).

1er cas. **Substance acide.** — On cherche combien cet acide peut donner de sels avec les bases, c'est-à-dire on détermine si l'acide est monobasique, bibasique, tribasique (89). Si l'acide est monobasique, son équivalent sera la quantité qui s'unit à 47 de potasse, à 116 d'oxyde d'argent, etc. Si l'acide est bibasique l'équivalent sera la quantité qui s'unit à 2×47 de potasse, etc. Enfin, si l'acide est tribasique, l'équivalent sera la quantité qui s'unit à 3×47 de potasse, etc. On fait d'ordinaire ces déterminations sur les sels de plomb ou d'argent, parce qu'en général ces composés sont insolubles et qu'ils ne renferment pas d'eau de cristallisation.

2e cas. **Substance basique.** — On détermine par une méthode analogue le poids de cette base qui sature l'équivalent d'un acide inorganique (88).

1003. 3e cas. **Substance neutre.** — Le problème est plus difficile à resoudre ; cependant, lorsque la substance est volatile, on fixe l'équivalent avec un grand degré de probabilité par sa densité de vapeur.

L'expérience montre que l'équivalent des bases et des acides volatils, c'est-à-dire que leur équivalent, fixé par les raisons chimiques, représente en général quatre volumes de vapeur. On se fonde alors sur cette observation, et l'on donne aux corps la formule qui correspond à quatre volumes de vapeur. Considérons l'alcool :

L'analyse fournit :

Carbone.	52,18
Hydrogène.	13,04
Oxygène.	34,78
	100,00

Le rapport le plus simple des équivalents est celui de 2 : 3 : 1 ; par conséquent, la formule est $C^2 H^3 O$ ou un des

multiples de cette formule. La densité expérimentale de sa vapeur est 1,610.

Or si nous ajoutons :

Le poids de	4	volumes	de vapeur de carbone. . .	3,32
—	12	—	d'hydrogène.	0,83
—	2	—	d'oxygène.	2,21
				6,36
Le quart de ce nombre est.				1,59

Comme ce nombre se confond sensiblement avec la densité expérimentale, nous donnerons à l'alcool la formule $C^4H^6O^2$, plutôt que les formules multiples ou sous-multiples, parce que c'est la formule qui correspond à 4 volumes de vapeur.

Enfin, lorsque la substance est neutre et fixe, il n'y a pas de règle précise. On adopte la formule qui rend le meilleur compte de ses transformations, qui se prête le mieux à l'explication de ses réactions; mais dans un grand nombre de cas il reste beaucoup d'incertitude sur la vraie formule.

MATIÈRES ALBUMINOÏDES OU PROTÉIQUES.

1004. On trouve dans les végétaux et dans les animaux des matières complexes qui jouent un grand rôle dans leur développement, et dans leur destruction lorsque la vie les a abandonnées. Ces substances ont des caractères si rapprochés, elles passent si facilement de l'une dans l'autre qu'on les désigne par un nom générique : celui de matières *albuminoïdes* ou *protéiques*.

1005. **Caractères communs.** — Lorsqu'on les met dans le feu, elles répandent l'odeur désagréable de la plume brûlée. Soumises à la distillation sèche, elles dégagent de l'eau, du carbonate, du cyanhydrate, du sulfhydrate d'ammoniaque, et des huiles infectes; il reste dans la cornue un charbon brillant et volumineux.

Abandonnées à elles-mêmes en présence de l'air et de l'eau, elles se décomposent en produisant une odeur infecte.

Chauffées avec les alcalis, elles dégagent de l'ammoniaque.

L'acide azotique les colore en jaune.

Elles rougissent lorsqu'on les soumet à l'action d'un mélange d'azotate et d'azotite de mercure.

Elles se dissolvent dans l'acide chlorhydrique bouillant et concentré, en lui communiquant une teinte bleue violacée, caractéristique.

Elles sont solubles dans la potasse ou dans la soude caustique, à une température de 50° à 60°. La solution saturée par l'acide acétique dépose des flocons grisâtres d'une matière azotée, mal définie, qu'on désigne sous le nom de *protéine*. Comme il se forme dans cette réaction de l'acide sulfhydrique et de l'acide phosphorique, quelques chimistes admettent que les matières albuminoïdes sont composées de

protéine et de quantité variables de soufre et de phosphore.

Il existe trois matières albuminoïdes principales : l'albumine, la fibrine et la caséine. Il résulte d'un travail très-important, de MM. Dumas et Cahours, que ces matières existent dans les végétaux et dans les animaux, que leur composition est sensiblement la même et peut être représentée par la formule

$$C^{48}H^{36}Az^{6}O^{16},$$

et par suite que ces matières ne sont probablement que des modifications de la même substance.

ALBUMINE.

1006. L'albumine est une matière qu'on trouve dans la graine des céréales, mais qui est surtout très-abondante dans l'œuf, car le *blanc* en est presque totalement formé; on la rencontre aussi dans le sang, dans la lymphe, dans le chyle, et dans les autres liquides de l'économie animale.

L'albumine obtenue à froid est un corps solide, légèrement jaunâtre, dépourvu d'odeur et de saveur; elle se délaye quand on la met dans l'eau, et elle est susceptible de s'y dissoudre, surtout si l'on ajoute du sel dans cette eau.

Personne n'ignore que l'albumine peut exister à l'état insoluble, car le blanc d'œuf se coagule quand on le chauffe et devient tout à fait insoluble. La dissolution d'albumine commence à se troubler vers 60°; elle se coagule complétement à 75°, et elle emprisonne, en se solidifiant, toutes les matières qui sont en suspension dans le liquide. La chaleur ne possède pas seule la propriété de faire passer l'albumine soluble à l'état insoluble; l'alcool, les acides, à l'exception de l'acide acétique et de l'acide phosphorique trihydraté, la coagulent aussi.

L'albumine insoluble chauffée à 150° avec de l'eau, dans un tube scellé, se redissout, mais le liquide obtenu a perdu la propriété de se coaguler par la chaleur.

Elle acquiert les caractères de la caséine quand on la met au contact d'une faible quantité d'alcali. Si l'on augmente

la proportion de base et que l'on fasse bouillir, ou mieux, si l'on fond l'albumine avec de la potasse solide, on obtient une matière cristallisable nommée la leucine,

$$C^{12}H^{13}AzO^{4}.$$

L'albumine forme des précipités avec plusieurs solutions métalliques et notamment avec le sublimé corrosif, avec beaucoup de matières organiques et particulièrement avec le tannin.

L'albumine présente quelques différences de solubilité dans divers liquides, suivant qu'elle a été retirée de telle ou de telle autre matière naturelle.

Pour obtenir l'albumine pure, on délaye du blanc d'œuf dans le double de son poids d'eau, on passe le liquide dans un linge, et on précipite l'albumine par une solution d'acétate de plomb. Le précipité est lavé à l'eau froide, puis soumis à un courant d'acide carbonique longtemps prolongé; il se dépose du carbonate de plomb et l'albumine forme une solution d'où on la retire par une évaporation vers 40° à 50°.

Emplois. — La coagulation de l'albumine par la chaleur, par le tannin, par l'alcool, etc., en un réseau qui traverse toutes les parties du liquide, rend compte du fréquent usage que l'on en fait pour clarifier les sirops, pour coller les vins, etc. Nous avons parlé de son emploi comme contre-poison du sublimé corrosif (939).

FIBRINE.

1007. La fibrine se trouve dans le sang, dans la chair des animaux, dans la graine des céréales, c'est-à-dire dans les mêmes matières que l'albumine. Comme ce corps aussi, elle peut exister à l'état soluble et à l'état insoluble; mais il est très-difficile de la conserver au premier état, car dès que le sang sort de la veine des animaux, il se coagule par le changement de la fibrine soluble en fibrine insoluble.

La fibrine est un corps incolore ou grisâtre, sans saveur

ni odeur, cassant, et insoluble dans l'eau, qui la gonfle et la rend molle et élastique. L'eau bouillante la dissout à la longue, mais en la décomposant, car la vapeur d'eau est ammoniacale.

On peut distinguer diverses variétés de fibrine ; ainsi quand on maintient de la fibrine veineuse à une température voisine de 35° dans de l'eau chargée de nitre et légèrement alcaline, elle se dissout; la liqueur obtenue est coagulable par la chaleur et présente à peu près les caractères de l'albumine; cependant elle est précipitée par l'acide acétique et par l'acide phosphorique. La fibrine artérielle et la fibrine musculaire ne se liquéfient pas dans ces conditions.

La fibrine des muscles diffère tellement des autres que, dans ces temps derniers, on l'a désignée par le nom de *musculine*. Pour justifier cette distinction nous dirons que la fibrine des muscles se dissout très-rapidement dans de l'eau renfermant un dixième d'acide chlorhydrique, et que la fibrine du sang dans les mêmes conditions se gonfle sans se dissoudre.

Lorsqu'on introduit de la fibrine dans une solution bouillante et étendue d'acide sulfurique, ou lorsqu'on fait agir la potasse caustique sur la fibrine, il se forme de la leucine.

La fibrine se dissout très-facilement dans de l'eau acidulée contenant de la *pepsine*, substance azotée qu'on rencontre dans l'estomac; comme le suc gastrique est acide, cette réaction permet d'expliquer la solution rapide de la fibrine des aliments quand ils arrivent dans l'estomac.

La fibrine se distingue encore de l'albumine en ce qu'elle décompose l'eau oxygénée.

Pour la préparer, on bat avec un petit balai ou avec des baguettes en bois, du sang sortant de la veine d'un animal; la fibrine s'attache au bois sous forme de filaments rougeâtres qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool, et à l'éther. Le sang a perdu la propriété de se coaguler quand il a été ainsi battu; il se solidifie au contraire au bout de quelques instants quand on ne lui fait pas subir cette opération. On peut aussi retirer la fibrine de ce sang caillé : à cet effet, on place le caillot dans un linge, et on le lave en pressant le linge

sous un courant d'eau. Les globules du sang passent peu à peu à travers le tissu, et l'on finit par obtenir la fibrine ; mais l'opération est très-longue.

CASÉINE.

1008. La caséine est une matière d'un blanc jaunâtre, à peine soluble dans l'eau. Elle rougit le tournesol, même après une dessiccation à 140° ; cette propriété rend compte de sa facile solubilité dans les alcalis et de la propriété dont elle jouit de faire disparaître l'alcalinité des carbonates alcalins.

Elle donne de la leucine, comme l'albumine et la caséine, lorsqu'on le fait bouillir avec une solution alcaline concentrée.

Elle se distingue immédiatement de l'albumine en ce qu'elle ne se coagule pas par la chaleur ; il se forme à la surface du liquide une pellicule blanche, que l'on aperçoit toutes les fois qu'on fait bouillir du lait. Elle se distingue encore de l'albumine en ce qu'elle se coagule au contact de l'acide acétique ; les autres acides produisent le même effet, et on utilise cette action pour la préparer. Si le lait se caille au bout d'un certain temps, c'est en raison de l'acide lactique qui s'y développe. La caséine coagulée a sensiblement les propriétés de l'albumine insoluble.

Pour la préparer on ajoute au lait une petite quantité d'acide acétique, on recueille les grumeaux de *caséum* (mélange de caséine et de beurre), puis on les lave à l'eau, à l'alcool, à l'éther pour dissoudre l'acide ajouté et les matières grasses.

La caséine est le principe azoté du lait, et à ce titre elle joue un rôle considérable dans l'alimentation.

Elle sert aussi dans les laboratoires à préparer l'acide lactique.

CELLULOSE, BOIS, CONSERVATION DES BOIS.

CELLULOSE, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

1009. **Origine, propriétés de la cellulose.** — Lorsqu'on observe au microscope les organes des végétaux, on les trouve tous formés de cellules, de fibres, ou de vaisseaux. Les cellules se développent les premières au milieu de la sève; souvent les cellules se soudent les unes aux autres pour donner un tissu qu'on appelle tissu cellulaire; d'autres fois, au contraire, les parois des cellules disparaissent suivant certaines directions, et l'on a des fibres et des vaisseaux; par conséquent le tissu vasculaire est une modification du tissu cellulaire. La paroi des cellules est à l'origine blanche, diaphane et très-mince. M. Payen admet que cette matière est la même dans tous les végétaux, et il l'a désignée sous le nom de *cellulose*. Peu à peu cette paroi s'épaissit, par le dépôt de nouvelles couches de cellulose et de diverses matières; cet ensemble constitue le *bois*.

La paroi des nouvelles cellules se dissout avec rapidité dans le réactif ammoniocuprique (912); il en est de même du tissu cellulaire des fruits et des fibres qui constituent l'écorce des végétaux. Mais M. Cramer et M. Fremy ont constaté que la moelle, que le tissu des champignons, que les fibres ligneuses, ne se dissolvent pas dans le réactif de M. Schweitzer, à moins qu'on n'ait modifié ces matières en les maintenant pendant vingt-quatre heures dans de l'eau bouillante. D'après M. Fremy, la différence de cohésion de ces substances ne peut pas expliquer cette différence d'action, car l'*albumen du phytelephas*, ou *ivoire végétal*, qui est une sub-

stance extrêmement dure, se dissout avec une extrême facilité, et il faudrait admettre plusieurs variétés de cellulose. Suivant M. Payen, on doit attribuer cette difficulté dans l'attaque à la présence de la silice et de diverses matières grasses et azotées.

Quoi qu'il en soit, le coton et le papier se dissolvent facilement dans le réactif ammoniocuprique, et fournissent une liqueur sirupeuse de laquelle on reprécipite la cellulose par l'action d'un acide qui dissout le cuivre.

La cellulose est une substance incolore, diaphane, insoluble dans tous les dissolvants ordinaires. Sa formule est $C^{12}H^{10}O^{10}$ ou un multiple; l'incertitude provient de ce que c'est une matière incristallisable, et qu'elle ne donne pas de produits de transformation qui permettent d'établir sa formule d'une façon incontestable. Cependant, l'action de l'acide azotique tendrait à la faire doubler (1011).

Les fibres du lin, du chanvre, le coton, le papier sont de la cellulose à peu près pure. Les solutions alcalines ne réagissent pas sur la cellulose, mais le chlore et les hypochlorites l'attaquent avec facilité; aussi doit-on considérer comme très-regrettable la substitution, si commune à Paris, de l'eau de Javel aux lessives de cendres pour le blanchiment du linge.

Lorsqu'on touche avec de l'acide sulfurique concentré de la cellulose peu agrégée, comme les parois de jeunes cellules ou du papier non collé, la masse se désagrége en se gonflant, et si on la mouille avec de l'iode, elle bleuit comme le fait l'amidon (1019). Quand on triture à froid de la cellulose peu agrégée, de la charpie par exemple, avec de l'acide sulfurique concentré, elle se dissout peu à peu sans se colorer; si l'on étend d'eau, qu'on sature par la craie, et qu'on filtre, on obtient une matière nommée la *dextrine*, qui est une transformation de l'amidon. Enfin, si l'on prolonge l'action de l'acide sulfurique, on obtient du *glucose*, sucre dérivant de l'amidon et de la dextrine.

On fabrique depuis quelque temps un papier transparent, et résistant comme le parchemin, en immergeant pendant quel-

ques instants du papier ordinaire dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique et de 1 partie d'eau.

Pour préparer la cellulose pure on soumet du coton, du vieux linge, du papier à l'action d'une solution chaude de potasse ou de soude, puis on traite ces matières, alternativement avec de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque; enfin, on les lave à l'alcool et à l'éther.

La cellulose se rencontre aussi dans le règne animal : l'enveloppe des tuniciers en est formée, il en existe dans la peau des vers à soie (M. Peligot), et dans des corpuscules qu'on trouve dans le cerveau de l'homme.

1010. **Pyroxyle ou coton poudre.** — En 1846, M. Schonbœin annonça qu'il était parvenu à communiquer au coton l'inflammabilité de la poudre, et il nomma ce produit le *fulmicoton* ou le *coton poudre*. Comme antérieurement Braconnot et M. Pelouze avaient constaté que la cellulose et l'amidon devenaient très-inflammables quand on les soumettait à l'action de l'acide nitrique, on présuma que ce réactif devait entrer dans cette préparation, et peu après on reproduisit le fulmicoton en traitant le coton par l'acide azotique fumant. Aujourd'hui l'on substitue à l'acide nitrique un mélange de cet acide et d'acide sulfurique, parce que ce dernier, en raison de son affinité pour l'eau, concentre l'acide nitrique. On plonge dans ce mélange du coton cardé; après dix à quinze minutes d'immersion, on le retire, on le lave à grande eau et on le dessèche à une température peu élevée.

Le fulmicoton a l'apparence du coton ordinaire, mais il est rugueux au toucher. Sa composition est variable suivant les circonstances de sa préparation : on doit le considérer comme du coton dans lequel une partie de l'hydrogène a été remplacée par de l'acide hypoazotique, ou, ce qui revient au même, comme du coton dans lequel une partie de l'eau a été remplacée par de l'acide azotique.

M. Béchamp a obtenu trois poudres-coton différentes; leurs formules sont

$$C^{24}H^{17}O^{17}, 3AzO^5 \; — \; C^{24}H^{16}O^{16}, 4AzO^5 \; — \; C^{24}H^{15}O^{15}, 5AzO^5.$$

Par conséquent il conviendrait de doubler la formule ordinaire de la cellulose.

Cette substance prend feu vers 175° à 180°, c'est-à-dire à une température plus basse que la poudre, et elle brûle avec une très-grande rapidité. Si l'on place sur une carte une traînée de poudre, qu'on recouvre celle-ci par du fulmicoton, et qu'on mette le feu à ce dernier corps, il brûle, mais la poudre reste tout entière.

Cette extrême combustibilité en fait une poudre brisante et par suite dangereuse; la pression paraît diminuer cette inflammabilité. Le fulmicoton possède plusieurs grands avantages sur la poudre : il en faut moins, il se prépare très-rapidement, et il est inaltérable en présence de l'eau. Malgré ces précieuses qualités, son pouvoir brisant et son prix élevé ne permettent pas de songer à le substituer à la poudre pour les armes à feu.

1011. **Collodion.** — Le coton poudre est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, mais il se dissout dans l'éther légèrement alcoolisé, surtout lorsque le mélange avec lequel on l'a fabriqué, était chaud. Pour préparer le fulmicoton soluble, qu'on emploie maintenant en quantités considérables sous le nom de *collodion*, on plonge le coton pendant quinze minutes dans un mélange de 2 parties de nitre et de 3 parties d'acide sulfurique, puis on dissout ce fulmicoton parfaitement lavé et séché, dans de l'éther contenant 6 à 8 pour 100 d'alcool.

M. Maynard, de Boston, a proposé d'employer cette solution pour préserver les plaies du contact de l'air. On s'en sert surtout en photographie : on verse cette dissolution sirupeuse sur une plaque de verre, on l'étale avec soin en inclinant la plaque dans les divers sens, et on écoule l'excès de liquide.

Le papier et les autres matières cellulosiques fournissent des produits fulminants analogues; on leur donne le nom général de *pyroxyle*.

Emplois de la cellulose. — La cellulose sert à fabriquer les cordes, les fils, les tissus de lin, de chanvre, de coton, les papiers ordinaires, le parchemin végétal, le coton-poudre.

PAPIER.

On emploie pour cette fabrication les chiffons ou diverses substances filamenteuses végétales. Il faut d'abord détruire complétement l'arrangement des fibres, car la pâte du papier doit être homogène ; puis il faut rendre cette pâte imperméable pour que le papier puisse recevoir l'encre sans l'absorber.

On commence par laver les chiffons avec de l'eau alcaline, puis avec de l'eau pure ; on les soumet ensuite à l'*effilochage*, opération qui a pour but de les diviser. Autrefois on se servait du pilon, ce qui donnait une pâte homogène ; aujourd'hui l'on fait usage d'un cylindre armé de lames, qui a l'inconvenient de pulvériser le chiffon : aussi ne fabrique-t-on plus guère de bon papier.

A l'effilochage succède le *blanchiment*, qui s'effectue soit au chlorure de chaux, soit au chlore gazeux. L'emploi du chlore permet d'obtenir du papier très-blanc, mais c'est souvent aux dépens de sa solidité ; ainsi l'on trouve quelquefois des livres datant de quarante à cinquante ans dont le papier s'émiette, en raison de l'excès de chlore auquel il a été soumis.

1012. **Papiers à la main ou à la forme.** — La pâte à papier étant mise en suspension dans l'eau, l'ouvrier y plonge un cadre en bois portant une toile métallique très-serrée, qu'on nomme la *forme*. L'eau suinte à travers les mailles ; quand la matière a pris une consistance suffisante, la feuille est enlevée et soumise, entre deux étoffes humides, à une pression énergique. On la colle ensuite en la plongeant dans une solution d'alun et de gélatine ; par ce moyen le collage n'a lieu qu'à la surface, et si l'on gratte le papier, il devient perméable à l'encre. On ne se sert plus guère de ce procédé que pour les papiers timbrés, les papiers à dessin.

1013. **Papiers à la mécanique.** — Ces papiers sont imperméables dans toute leur masse, parce que le collage se fait dans la pâte elle-même ; on emploie pour ce collage un mélange d'empois d'amidon et de savon résineux à base d'alumine. L'imper-

méabilité de ces papiers et la coloration bleue qu'ils prennent avec l'iode permettent de les reconnaître très-aisément.

La machine est d'une perfection admirable, car elle reçoit à l'une de ses extrémités la pâte tout humide, et elle fournit à l'autre extrémité les papier sec et enroulé. Elle se compose essentiellement d'une toile métallique sans fin, sur laquelle la pâte se distribue uniformément, et de divers laminoirs en carton d'abord, puis en bois et en cuivre ; les derniers sont chauffés à la vapeur.

Dans l'origine on n'employait que les chiffons de chanvre et de lin pour la fabrication du papier; souvent on y ajoute aujourd'hui jusqu'à 50 ou 60 pour 100 de coton. Depuis quelques années on se préoccupe de trouver des matières filamenteuses propres à remplacer le chanvre, et l'on commence à en employer une foule : le *chardon*, une ortie nommée la *rhée*, le *lignum spartum*, l'*urtica niva*, l'*abutilon*, l'*alfa*, l'*aloès*, l'*agave*, la *paille* elle-même. Enfin, pour donner du poids au papier, on ajoute souvent à la pâte diverses matières minérales, telles que les sulfates de chaux, de baryte, etc.

La France produit annuellement 55 à 60 millions de kilogrammes de papier, et les États-Unis avant la guerre en fabriquaient au moins 135 millions de kilogrammes, c'est-à-dire autant que la France et l'Angleterre réunies.

BOIS.

Pendant le développement du végétal, la paroi des cellules, qui était très-mince à l'origine, s'épaissit et devient plus ou moins compacte. Suivant M. Payen, les matières qui se déposent sur la paroi cellulosique ne la recouvrent pas, mais l'*incrustent*, et elles n'ont pas la même composition. Elles sont plus dures, plus denses, plus colorées; elles renferment une proportion plus forte de carbone et d'hydrogène, et par conséquent ce sont des combustibles meilleurs que la cellulose. Ces matières sont moins abondantes dans les bois légers que dans les bois durs, dans l'écorce que dans le bois proprement dit; on leur donne un nom unique, celui de *ligneux*, mais

leur composition n'est pas constante. M. Fremy pense que la paroi primitive ne s'incruste pas, mais qu'elle se recouvre avec l'âge de couches serrées, denses, de cellulose ou de matières isomères, et que la composition chimique du tissu n'éprouve pas de modification.

1014. **Propriétés, applications du bois.** — La densité du bois est variable, mais toujours plus forte que celle de l'eau :

Densité du chêne et du hêtre.	1,53
— de l'érable et du sapin.	1,46

Si le bois flotte sur l'eau, c'est parce qu'il renferme beaucoup de pores, et que ces pores sont remplis d'air.

Le bois vert renferme près de 40 p. 100 d'eau ; il peut en perdre 25 p. 100 à l'air. Il se détruit par la chaleur, en donnant du charbon qui reste dans la cornue (charbon de bois), divers liquides volatils (esprit de bois, acide acétique, goudron), et des gaz combustibles.

On distingue les bois *blancs* ou *légers*, les bois *résineux*, les bois *durs* et les bois de *travail*.

Certains bois légers, le *peuplier*, le *bouleau*, servent à faire des caisses, des boîtes, de petits objets. D'autres, *l'aune*, le *tilleul*, le *saule*, le *fusain*, le *bourdaine*, sont employés à la fabrication des allumettes ou du charbon qui entre dans la poudre.

Les bois résineux, le *sapin*, le *pin*, le *mélèze*, doivent à la résine d'être moins altérables en présence de l'humidité que les précédents, et de donner plus de chaleur en brûlant.

Les bois durs principaux sont le *chêne*, l'*orme*, le *hêtre*, le *frêne*, le *charme*, le *châtaignier*, le *noyer* et l'*acacia*. Ils servent pour le chauffage, mais ils sont employés aussi pour faire des ouvrages de menuiserie et même d'ébénisterie, concurremment avec d'autres bois qui nous arrivent des pays étrangers, au premier rang desquels sont l'*acajou*, l'*ébène*, le *palissandre*, le bois de *rose*. Ces derniers constituent plus spécialement les *bois de travail*, parce qu'ils ont un tissu très-serré et veiné de belles nuances, qu'ils se coupent en feuilles minces, et qu'ils sont susceptibles de prendre un très-beau

poli. On les emploie surtout à l'état de plaques minces collées sur les bois indigènes, dont le prix est beaucoup moins élevé. Parmi ces derniers, il en est un qui mériterait d'être beaucoup plus cultivé dans nos pays : c'est l'acacia. Cet arbre croît rapidement, il est très-dur, et il résiste beaucoup mieux que les autres à la pourriture ; à ce dernier point de vue, il rendrait de grands services pour la confection des traverses des chemins de fer.

Certaines espèces fournissent des produits spéciaux : les unes donnent des matières colorantes; tels sont le *campêche*, le *santal*, le *bois de Brésil*, etc.; d'autres, comme le *chêne*, produisent la *tanée*, le *liége*, etc.

1015. **Altérations du bois.** — Lorsque le bois devient trop vieux il subit une altération que chacun a pu remarquer sur d'anciens troncs d'arbres ; ils noircissent d'abord, puis les fibres se désagrégent, et se changent en une poussière brune que le moindre choc détache. Lorsque le bois est en train de subir cette altération, on dit qu'il devient *charbonneux*. Quand cette altération est complète, le produit est désigné par les noms d'*humus* ou d'*acide humique*, parce qu'il est soluble dans les alcalis ; cet humus constitue le terreau.

Le bois coupé éprouve aussi de profondes altérations dans l'air : il est attaqué à la fois par des végétations cryptogamiques, qui se développent peu à peu jusqu'au cœur des bois les plus résistants, et par des insectes, qui, munis de tarières, le percent et s'y construisent des demeures; on les entend souvent le soir travailler dans les vieilles boiseries, et il n'est personne qui n'ait vu du bois vermoulu. Une fois que le bois est ainsi percé à jour, l'air humide, qui y pénètre de toutes parts, en accélère la pourriture. La cause de ces dégâts réside dans les principes azotés, dans les matières albuminoïdes qui sont dans le bois et qui servent de nourriture à ces êtres.

Dans les pays chauds, ces deux causes amènent l'altération des bois en très-peu de temps. Il y a quelques années les ports de La Rochelle et de Rochefort furent envahis par des insectes, dont on a eu la plus grande peine à se débarrasser, et l'on cite toujours l'exemple d'un vaisseau de 80 canons, *le*

Foudroyant, qui en quatre ans fut complétement mis hors d'usage par des invasions cryptogamiques. Il est donc du plus haut intérêt de s'opposer à ces ravages et de chercher à conserver les bois.

1016. **Conservation du bois.** — Il résulte des faits qui viennent d'être énoncés que l'on conservera les bois si l'on parvient à empêcher la destruction des principes azotés ; on résout ce problème de deux façons : soit en y faisant pénétrer des matières résineuses, goudronneuses ou grasses, qui agissent mécaniquement par suite de cette circonstance que l'eau ne mouille pas ces substances ; soit en injectant les bois avec des matières antiseptiques, telles que le *sublimé corrosif*, le *pyrolignite de fer*, le *sulfate de cuivre*.

La plus grande difficulté consiste à faire pénétrer l'agent conservateur dans les cellules et dans les vaisseaux les plus déliés du bois. Le docteur Boucherie imagina de se servir de l'aspiration vitale ; on coupait l'arbre, on l'ébranchait, en ayant soin de laisser à sa cime un bouquet de feuilles, et on plongeait le pied de l'arbre dans une cuve. On a renoncé à ce procédé, parce que le cœur du bois résiste à la pénétration.

Pour injecter les traverses de chemin de fer, on découpe des pièces ayant une longueur double de celle des traverses, puis on donne au milieu un trait de scie qui s'arrête à 4 centimètres de la face opposée. On ouvre cette fente en plaçant le milieu de la pièce sur une cale, on garnit les bords de la fente avec une corde goudronnée, et l'on ôte la cale. La corde se comprime et ferme hermétiquement les trois côtés sciés ; mais il est clair alors qu'il reste au milieu de la fente un petit réservoir : on perce obliquement avec une tarière un trou qui pénètre dans ce réservoir, et l'on y adapte un tuyau par lequel le liquide conservateur arrive sous pression. L'opération est terminée quand le liquide suinte aux deux extrémités.

Ce procédé, dit *par déplacement*, s'emploie pour des arbres entiers, pour ceux, par exemple, qui servent de poteaux télégraphiques. On adapte contre la base la plus large un fort plateau en bois dur ou en métal, on place de la corde gou-

dronnée entre les bords de ce plateau et ceux du tronc, et l'on serre fortement cette corde avec des crochets en fer. Il en résulte une sorte de petit réservoir clos dans lequel on fait arriver sous pression l'agent antiseptique. Aujourd'hui l'on emploie presque exclusivement le sulfate de cuivre; on a renoncé au sublimé corrosif parce qu'il est trop cher et d'un maniement dangereux, au pyrolignite de fer parce qu'il altère le bois et parce qu'il ne chasse ni les vers ni les tarets.

Depuis quelques années nous commençons à faire usage d'un procédé, imaginé par Bréant en 1831, qui est très-employé en Angleterre. Il repose sur le vide et sur la pression. On remplit un cylindre en cuivre, de 10 mètres environ de longueur sur 1 mètre de diamètre, avec des pièces de bois, et l'on y fait arriver un courant de vapeur d'eau qui chasse l'air emprisonné dans les pores du bois. On expulse la vapeur d'eau en mettant l'appareil en rapport avec un condenseur renfermant de l'eau froide : il en résulte un vide partiel. On remplit alors le vase d'une dissolution de sulfate de cuivre aux 2/100, chauffée de 40° à 50°, et l'on y comprime ce liquide avec des pompes sous une pression de 10 atmosphères.

Quand on emploie cette méthode la pénétration a lieu jusqu'au cœur du bois, et le temps qui s'est écoulé entre l'abattage et l'opération n'influe pas sur le résultat de préparation. Quelquefois on se sert de ce procédé pour injecter de l'huile de goudron dans les bois.

M. Boucherie a eu aussi l'idée d'injecter dans les veines des bois indigènes soit des matières colorantes, soit des liquides qui par leur réaction mutuelle fournissent des précipités colorés, afin de faire rivaliser ces bois pour l'ébénisterie avec les bois exotiques colorés. L'expérience réussit, mais les teintes ne sont pas très-belles, et il n'en est pas résulté quant à présent une application industrielle importante.

MATIÈRE AMYLACÉE, DEXTRINE, SUCRES.

MATIÈRE AMYLACÉE.

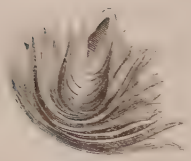
$C^{12} H^{10} O^{10}$.

1017. **Constitution.** — Cette substance se rencontre en abondance dans les pommes de terre et dans la plupart des tubercules et des racines, dans le blé et dans les autres céréales ; c'est en un mot une matière extrêmement répandue dans le règne végétal. On lui donne le nom de *fécule* quand on la retire de la pomme de terre, ou en général d'une partie végétale cachée à la lumière ; dans le cas contraire, comme dans le grain de blé, on la désigne sous le nom d'*amidon*. On emploie souvent l'un ou l'autre de ces noms indistinctement.

(Fig. 352.)

La matière amylacée forme des grains arrondis (*fig.* 352) microscopiques dont la grosseur est très-variable ; car la longueur d'un grain de fécule de pomme de terre est de $0^{mm},185$, et la longueur d'un grain d'amidon du *chenopodium quinoa* n'est que de $0^{mm},002$.

Leuwenhoeck le premier remarqua au microscope que ces grains étaient organisés. Plus tard M. Raspail annonça que ce grain était un sac rempli de liquide ; mais M. Payen a constaté que la matière amylacée commence par être un granule sphéroïdal, et que peu à peu cette enveloppe se double de couches concentriques solides, ce qui fait que le grain d'amidon adulte ressemble à une série de sacs emboités les uns dans les autres. Cette structure apparaît d'une façon bien manifeste quand on observe au microscope des grains de fé-



(Fig. 353.)

cule chauffés vers 200°, puis imbibés d'eau; ils se gonflent et crèvent en prenant la forme de la figure (*fig.* 353).

On remarque sur chaque grain un point noir au moins, nommé le *hile*. Suivant les uns, il serait l'origine d'une ouverture par laquelle la nourriture pénétrerait au grain; suivant d'autres, le liquide destiné à grossir le grain pénétrerait par endosmose à travers la membrane extérieure qui est la première formée, et viendrait s'organiser ensuite sur les couches déjà formées. Quand les grains se crèvent la ligne de rupture passe par le hile.

1018. **Propriétés.** — Une température de 200° rend l'amidon soluble en le transformant en une matière isomérique qu'on appelle la *dextrine*.

La fécule délayée dans une centaine de fois son poids d'eau, que l'on porte lentement à l'ébullition, semble se dissoudre; mais ce n'est qu'une apparence, car si l'on plonge dans ce liquide un filtre très parfait, comme les radicelles d'un bulbe de jacinthe, l'eau est absorbée par les spongioles à l'état de pureté, et la matière amylacée reste fixée sur les radicelles. Lorsqu'on n'emploie que 12 à 18 parties d'eau, la liqueur se prend en une masse de consistance tremblante qui est l'*empois :* les grains se sont gonflés en crevant et ont emprisonné l'eau dans leurs parois.

Les grains d'amidon broyés, ou mieux l'amidon désagrégé à l'état d'empois ou de solution apparente dans l'eau, ont la propriété de se colorer par l'iode d'une teinte bleue magnifique (Gaultier de Claubry et Colin).

On appelle ce produit bleu l'*iodure d'amidon*, quoiqu'il ne soit pas formé par des proportions définies des deux corps. Ce composé se décolore vers 70°; la teinte reparaît par le refroidissement. On peut répéter plusieurs fois l'expérience, mais l'intensité de la couleur décroît à chaque fois. La lumière solaire décolore cet iodure, mais la teinte ne reparaît pas à l'abri des rayons du soleil.

Lorsqu'on enferme de l'amidon à 170° dans un tube scellé

avec de l'eau, il se désagrége, puis il se change en dextrine.

La potasse et la soude opèrent à froid le gonflement de la matière amylacée. L'amidon de blé n'est pas attaqué si la liqueur ne renferme que 2 p. 100 de potasse, mais la fécule de pomme de terre se désagrége dans ces circonstances et son volume devient 75 fois plus considérable.

Les acides minéraux étendus modifient la matière amylacée dans le même sens, mais avec plus d'énergie, que la chaleur et l'eau. L'amidon se change rapidement en dextrine et en glucose.

L'acide azotique monohydraté transforme l'amidon en une substance explosive nommée le *pyroxam*.

Les matières albuminoïdes, et surtout une substance qui leur ressemble par la composition et qu'on nomme la *diastase*, transforment l'amidon en dextrine, puis en glucose, comme le font la chaleur, l'eau et les acides dilués.

1019 **Fabrication de la fécule.** — Les céréales ont été seules employées à la production de la matière amylacée jusqu'au commencement de ce siècle, et la première féculerie a été établie en 1810 par Chauveau.

La pomme de terre peut être considérée comme constituée, outre la pellicule, par de l'eau et de la fécule enfermées dans des cellules; il y a environ 20 pour 100 de fécule et 75 pour 100 d'eau; le reste est de l'albumine, du sucre, des sels, etc.

La pomme de terre, après avoir été lavée dans un courant d'eau, est soumise à l'action de la râpe, qui est une sorte de roue portant parallèlement à son axe de petites lames de scie, faisant environ 800 tours à la minute.

Les cellules sont brisées et transformées en une pulpe molle, où les grains de fécule sont mis à nu; on les sépare de l'enveloppe des cellules au moyen de tamis agités mécaniquement. Aujourd'hui, l'on se sert presque exclusivement de tamis cylindriques formés par des toiles métalliques en cuivre. La pulpe arrive dans l'intérieur : sous l'influence de la rotation du cylindre, d'un courant d'eau et de brosses qui frottent contre les parois intérieures, les grains de fécule, qui sont extrêmement ténus, passent à travers les mailles et arrivent dans une

auge extérieure, d'où ils retombent dans un ou deux cylindres pareils, mais à mailles plus fines, où ils abandonnent la petite quantité de pellicules qui a pu être entraînée.

Au sortir des tamis, l'eau féculente circule sur des planches en bois légèrement inclinées, où la fécule se dépose. On la lave ensuite dans des caisses pour enlever un peu de sable entraîné, on la force à passer à travers des tamis très-fins, on l'égoutte dans des baquets revêtus intérieurement de toiles, et on la porte dans un séchoir à air libre dont le sol est en plâtre. La fécule, retirée du séchoir, contient 35 à 45 pour 100 d'eau ; on la nomme *fécule verte ;* quelquefois on la dessèche ensuite dans une étuve à air chaud, et elle ne renferme plus alors que 18 pour 100 d'eau.

Fabrication de l'amidon. — Les Romains savaient extraire l'amidon des céréales. Dans nos pays, on emploie généralement le blé ; en Angleterre, on commence à retirer l'amidon du riz ; en Amérique, on donne la préférence au maïs.

Le grain de blé se compose d'une enveloppe dure qui constitue le *son*, et d'une partie intérieure contenant de l'amidon, du gluten, puis des traces de dextrine, de sucre, de sels, etc.

Il s'agit donc de séparer l'amidon du gluten. Deux méthodes essentiellement différentes sont employées : dans la première on fait entrer le gluten en dissolution ; dans la seconde on utilise la propriété qu'il possède de se souder à lui-même, et on entraîne par un courant d'eau l'amidon auquel il est mélangé dans la céréale.

1020. 1° **Procédé par fermentation.** — Le grain concassé est mis dans de grandes cuves avec de l'eau provenant des opérations antérieures, qu'on nomme *eau sûre*. Le gluten, qui est une matière azotée très-altérable, subit une véritable putréfaction en présence des produits de décomposition que contient l'eau, et au bout de vingt à trente jours suivant la température, le gluten s'est détruit en donnant de l'ammoniaque, des acides acétique, lactique, sulfhydrique, carbonique, et diverses substances azotées putrides.

L'amidon se précipite au fond du vase ; on le lave, on le tamise, on l'égoutte sur des toiles puis sur du plâtre, et enfin on

le porte dans une étuve. Le retrait opéré par la chaleur produit dans les pains des *fissures* régulières, de sorte que la matière sèche se présente en prismes assez réguliers, qu'on nomme les *aiguilles d'amidon*. La fécule ne présente rien de pareil dans sa solidification.

Ce procédé a trois graves inconvénients : il dégage des odeurs infectes, de sorte que la loi relègue les amidonneries loin de tout centre d'habitation; le gluten est complétement perdu, et enfin une partie notable de l'amidon est attaquée et dissoute pendant la fermentation.

1021. 2° **Procédé par le lavage de la farine.** — L'amidonnière se compose d'une auge en bois, ayant la forme d'un demi-cylindre couché, et dont une portion de la surface est fermée par une toile métallique. Dans l'intérieur est un cylindre cannelé en bois qui, mu par une manivelle, décrit sur le fond de la caisse un mouvement de va-et-vient qui lui en fait parcourir les diverses parties.

On introduit dans l'amidonnière une pâte épaisse faite une demi-heure auparavant avec de la farine et de l'eau, on ouvre des robinets qui amènent un courant d'eau sur cette pâte, et l'on fait tourner le cylindre. La pâte éprouve un mouvement continuel qui en met les diverses parties en contact avec l'eau; ce liquide entraîne l'amidon à travers les mailles de la toile, et le gluten reste sous forme d'une masse plastique, qu'on enlève. Néanmoins, l'amidon emporte un peu de gluten : pour l'en débarrasser, on abandonne ce mélange pendant huit jours dans un endroit clos, avec de l'eau renfermant un peu d'eau *sûre*. L'opération se termine comme la précédente.

Ce procédé a de grands avantages. Il est rapide et salubre, et il donne 15 à 18 pour 100 d'amidon de plus que l'autre. Enfin, le gluten n'est pas perdu; or ce gluten est le principe nutritif de la farine, et on l'utilise soit directement (*gluten granulé*), soit pour améliorer des farines contenant trop peu de gluten pour qu'elles puissent servir à faire le vermicelle, le macaroni et les autres pâtes alimentaires.

Il possède l'inconvénient grave de ne pouvoir être employé pour l'extraction de l'amidon des farines avariées; ce

qui tient à ce que le gluten a été altéré, et ne donne plus à la farine le liant nécessaire pour qu'on puisse en obtenir une pâte consistante.

1022. On extrait de l'*aunée*, du *topinambour*, etc., une matière nommée l'*inuline*, qui paraît être une variété isomérique de l'amidon; il en est de même d'une substance appelée la *lichénine*, qu'on retire des lichens et des mousses.

On trouve aujourd'hui dans le commerce un grand nombre de produits, revêtus souvent de noms bizarres, qui ne sont que des fécules retirées de divers végétaux. Le *tapioca* est fourni par la racine du *Jatropa manihot*, qu'on nomme communément *cassave* ou *manioc*. C'est une plante vénéneuse cultivée dans l'Amérique du Centre et du Sud, et aux Indes. On enlève le principe toxique par des lavages, on en retire la matière amylacée, qui est de très-bonne qualité, et on la torréfie légèrement. On le falsifie en France avec de la fécule ordinaire légèrement grillée.

Certains *orchis*, et notamment l'*orchis mascula*, fournissent en Perse, en Espagne une fécule nommée le *salep*. La moelle de plusieurs espèces de grands arbres ressemblant à des palmiers, très-communs dans l'archipel Indien, donne le *sagou*. L'*arrow-root* est retiré de la racine de diverses plantes de la famille des marantacées. Les marrons d'Inde donnent un amidon de qualité supérieure à l'amidon du blé, mais trop peu abondant pour qu'il ait pu devenir l'objet d'une exploitation avantageuse. Enfin, on vend à Paris, sous des noms pompeux et par suite à des prix très-élevés, de la fécule de haricots, de fèves, etc.

DEXTRINE.

$$C^{12}H^{10}O^{10}.$$

1023. La dextrine, modification isomérique soluble de l'amidon (1019), est incolore ou jaunâtre, amorphe, insoluble dans l'alcool. C'est un lien entre l'amidon et le glucôse, car si, après l'avoir obtenue par l'action des acides dilués sur la matière amylacée, on prolonge l'action de ces corps, le glucôse prend naissance. Son nom lui a été donné par M. Biot parce

qu'elle dévie fortement à droite le plan de polarisation des rayons lumineux.

1024. **Polarisation. Son importance au point de vue de l'étude des corps.** — Comme c'est la première fois que nous avons occasion de parler de ces phénomènes, et comme ils constituent un caractère de première valeur pour beaucoup de corps, nous allons définir cette propriété.

Lorsqu'un rayon de lumière tombe sur un miroir de verre, en faisant un angle de 35° 25′, il possède la curieuse propriété de ne pas pouvoir se réfléchir sur un second miroir de verre sous le même angle si le plan d'incidence sur ce nouveau miroir est perpendiculaire au plan d'incidence sur le premier; en un mot le rayon est *éteint*, et l'on dit qu'il est *polarisé*.

Si à ce moment on interpose entre les deux miroirs une lame de quarz dont les faces sont perpendiculaires à l'axe, le rayon reparaît sur le second miroir, et pour l'éteindre de nouveau il faut *tourner* ce miroir d'un certain angle proportionnel à l'épaisseur du quarz. On dit alors que le quarz fait *tourner* ou *dévie le plan de polarisation*, ou encore qu'il est doué du *pouvoir rotatoire*.

Avec certains échantillons de quarz il faut tourner le miroir à *droite* pour reproduire l'extinction, avec d'autres c'est à *gauche*. On dit alors que les premiers font tourner, dévient *à droite*, que les seconds font tourner, dévient *à gauche* le plan de polarisation, ou, plus simplement, que les premiers sont *dextrogyres* et les seconds *lévogyres*.

Il est clair que le pouvoir rotatoire des diverses substances est donné par la valeur de l'angle dont il faut tourner le miroir. Malus a découvert la polarisation, et Arago le pouvoir rotatoire du quarz. Biot a fait une étude approfondie de ces phénomènes, et a imaginé un appareil pour évaluer le pouvoir rotatoire des corps, appareil qui, modifié par M. Duboscq, est employé sous le nom de *saccharimètre* pour déterminer la richesse des sucres.

1025. **Préparation de la dextrine.** — On la préparait dans l'origine, sous le nom de *léiocomme*, en chauffant de la fécule vers 200°.

Le meilleur procédé a été donné par M. Payen : il consiste à porter à 120°, dans une étuve, 1000 kilogr. de fécule avec 300 kilogr. d'eau et 2 kilogr. d'acide nitrique.

La dextrine préparée par ces méthodes renferme toujours un peu d'amidon : elle n'en contiendra pas si l'on a recours à la *diastase*, ou aux acides sulfurique ou chlorhydrique étendus (1031), mais il est rare alors qu'elle ne soit pas mélangée à un peu de glucôse.

Pour préparer la dextrine par l'action de la diastase, on délaye dans de l'eau froide de l'orge germée moulue, et l'on fait tomber de la fécule dans cette liqueur. On chauffe ce mélange vers 75° jusqu'à ce que le liquide prenne une teinte vineuse au contact de la solution d'iode : on porte à l'ébullition pour détruire la diastase, car elle transformerait la dextrine en glucôse, et l'on évapore la liqueur. Quand elle est concentrée on la traite par l'alcool, qui dissout le glucôse formé, et qui précipite la dextrine.

1026. **Diastase.** — La diastase est une matière quaternaire azotée, comparable aux matières albuminoïdes, découverte par MM. Payen et Persoz. Elle est amorphe et soluble dans l'eau : elle se putréfie facilement quand elle est humide. Elle peut convertir en dextrine puis en glucôse 2,000 fois son poids d'amidon : cette action est arrêtée par une température de 100°. Cette substance n'existe ni dans la pomme de terre ni dans le grain de blé : elle se développe près du germe, de sorte que l'amidon devient soluble avant de pénétrer dans la jeune tige, et peut servir à son développement.

Pour l'obtenir on fait germer l'orge jusqu'à ce que la tigelle ait acquis une longueur égale aux deux tiers de la longueur du grain. On pulvérise l'orge germée, on la fait macérer dans de l'eau à 30° environ, on filtre la liqueur, et on la chauffe à 75° pour coaguler l'albumine ; on filtre de nouveau, et l'on précipite la diastase par l'alcool. D'ordinaire, comme on vient de le voir, on ne se donne pas la peine d'obtenir la diastase, mais on emploie l'orge germée.

Emplois de la dextrine. — La dextrine obtenue par la chaleur ou par les acides sert surtout à remplacer la

gomme dans ses emplois industriels : pour épaissir les mordants, imprimer les couleurs, apprêter et encoller les tissus ou les papiers. On l'emploie aussi pour agglutiner les bandages qui servent à maintenir les membres fracturés ; le liquide dont on enduit les bandes est formé avec 100 grammes de dextrine, 60 grammes d'eau-de-vie camphrée, et 40 grammes d'eau.

La dextrine obtenue avec l'orge germée s'emploie pour fabriquer la bière, pour donner aux pains de luxe une teinte jaune qu'on recherche, pour faire des tisanes mucilagineuses, etc.

SUCRES.

1027. L'étude de la cellulose, de l'amidon, et de la dextrine nous conduit naturellement à celle des sucres, puisque ces trois corps, sous l'influence des acides, fixent les éléments de l'eau et donnent un sucre bien caractérisé, le *glucóse*.

La saveur douce ne caractérise pas suffisamment les sucres, car les sels de plomb et de glucine sont sucrés : témoin l'acétate de plomb que les anciens chimistes appelaient le sucre de Saturne.

Un sucre est un corps neutre organique, qui en présence de la levûre de bière (ferment) est susceptible de *fermenter*, c'est-à-dire de se dédoubler en divers produits, au premier rang desquels sont l'alcool et l'acide carbonique. Certains sucres fermentent directement, d'autres ont besoin d'une modification préalable.

Les sucres chauffés vers 150° à 200° fournissent du caramel; ils sont attaqués par l'acide azotique et changés en acide oxalique et en acide carbonique.

1028. On peut distinguer deux séries de sucres : les *glucóses*, dont la formule est $C^{12} H^{12} O^{12}$, qui sont des corps difficilement cristallisables et dont le type est le sucre d'amidon les *sucres* proprement dits, dont la formule est $C^{12} H^{11} O^{11}$, qui sont des corps cristallisables, dont le type est le sucre ordinaire (de cannes ou de betteraves).

Les sucres de la seconde série sont changés en glucôses par

l'action des acides, et ils se transforment en glucôses avant de fermenter. On comprend tout l'intérêt qu'il y aurait à produire la transformation inverse, mais elle n'a pas pu être réalisée jusqu'à ce jour.

GLUCOSES.

GLUCOSE ORDINAIRE.

$$C^{12}H^{14}O^{14} = C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO.$$

1029. On désigne sous ce nom des matières d'origines diverses et de constitutions moléculaires différentes, car d'une part on retire le glucôse du bois et de l'amidon, on le trouve dans le raisin, dans beaucoup d'autres fruits, dans le miel, dans le foie, dans l'urine des personnes atteintes de la maladie du diabète; et d'autre part ces matières n'exercent pas la même action sur la lumière polarisée. Le glucôse ordinaire se présente en mamelons formés de prismes très-petits; sa densité est 1,4. Il produit d'abord sur la langue la sensation d'une matière farineuse, parce qu'il est lent à se dissoudre; peu après il se manifeste une saveur sucrée, mais elle est toujours peu intense, parce qu'il est une fois et demie moins soluble dans l'eau que le sucre ordinaire, et que son pouvoir sucrant est trois fois moins considérable que celui de ce dernier sucre. Il est peu soluble dans l'alcool. Il fond vers 100° en perdant deux équivalents d'eau, qu'il reprend lorsqu'on le met en présence de ce liquide. Sa dissolution dévie à droite le plan de polarisation des rayons lumineux; elle perd avec le temps une partie de son pouvoir rotatoire.

L'acide azotique fumant change le glucôse en un produit explosible. L'acide sulfurique concentré le transforme en acide sulfoglucique (M. Peligot). L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique étendus chauffés avec ce corps fournissent de l'acide *glucique* et un dérivé de ce dernier, l'acide *apoglucique*. Le glucôse réagit, sous pression à une température élevée, sur les acides organiques, et il donne dans ces conditions des composés

nommés *saccharides*, qui renferment les éléments du glucôse et ceux de l'acide moins un certain nombre d'équivalents d'eau.

Action des bases. — M. Peligot a obtenu des combinaisons définies du glucôse avec diverses bases, la chaux, la baryte, l'oxyde de plomb. Lorsqu'on traite ce sucre par des solutions alcalines, il brunit surtout à chaud.

Ce corps s'unit directement au sel marin pour donner des cristaux très-nets, dont la formule est $NaCl, C^{24} H^{24} O^{24} + 3HO$.

Le glucôse possède des propriétés réductrices énergiques, dont nous avons tiré parti pour préparer l'oxydule de cuivre $Cu^2 O$, et que M. Martin a utilisées pour argenter le verre. Nous verrons comment on utilise cette propriété pour le séparer du sucre de cannes.

1030. **Fabrication du glucôse.** — Le glucôse, qui sert à faire la bière, s'obtient par l'action de la diastase sur l'amidon (1026); mais celui qu'on fabrique pour d'autres usages se prépare par l'action de l'acide sulfurique très-étendu sur la fécule.

On place dans des cuves en bois de l'eau ordinaire acidulée par 3 à 4 pour 100 d'acide sulfurique, on la porte à l'ébullition en y faisant rendre des jets de vapeur au moyen de tuyaux en plomb, et pendant que ce liquide s'échauffe on y fait tomber de la fécule (1 partie environ pour 5 parties d'eau). On continue l'ébullition jusqu'à ce que la solution d'iode ne se colore plus. Si l'on voulait obtenir de la dextrine, on s'arrêterait au moment où l'iode prend une teinte vineuse. L'acide agit par sa présence dans cette opération, et se retrouve tout entier lorsqu'elle est terminée ; on le sature par du carbonate de chaux, on filtre pour séparer le sulfate de chaux, on décolore la solution en la faisant passer sur du noir animal en grains, et on l'évapore. Si l'on s'arrête au moment où le liquide marque 30° à l'aréomètre de Baumé, on obtient après refroidissement un épais sirop nommé *sirop de fécule ;* si l'on concentre à 32° on obtient le *glucôse granulé*, et si l'on pousse l'évaporation jusqu'à 40° on produit du glucôse en pains compacts.

SUCRE INCRISTALLISABLE, OU SUCRE DES FRUITS ACIDES.

$C^{12}H^{12}O^{12}$.

1031. Le sucre qui est dans les fruits acides est une combinaison d'un équivalent de glucôse cristallisable dextrogyre et d'un équivalent de glucôse incristallisable nommé *lévulóse*, qui est lévogyre et plus actif que le premier sur la lumière polarisée (M. Buignet). A la longue, ce dernier se change en glucôse cristallisable, et le dépôt cristallin qui se forme sur les confitures est du glucôse obtenu par cette réaction.

Il constitue la partie incristallisable du miel; sa transformation facile en glucôse porte à penser que c'est lui qui existe dans les raisins avant leur maturité.

SUCRE DE LAIT.

$C^{24}H^{24}O^{24}$.

Synonymes : lactine, lactôse.

1032. C'est encore une espèce de glucôse. On lui attribue la formule $C^{24}H^{24}O^{24}$, parce qu'à 150° il perd cinq équivalents d'eau, et qu'on peut alors le représenter par la formule $C^{24}H^{19}O^{19}$ dans laquelle il n'entre pas de nombres fractionnaires.

Le sucre de lait se présente en prismes incolores à quatre faces, solubles dans deux parties d'eau bouillante et dans six parties d'eau froide, tout à fait insolubles dans l'alcool.

Il est dextrogyre; son pouvoir rotatoire augmente quand on le fait bouillir avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et il se transforme alors en une autre substance fermentescible, que M. Berthelot a nommée le *galactôse*. Cette matière a la formule du glucôse; mais elle s'en distingue, comme le sucre de lait d'ailleurs, par la propriété qu'elle possède de fournir avec l'acide azotique non plus de l'acide oxalique, mais de l'acide *mucique*.

Le sucre de lait produit de l'acide lactique lorsqu'on le sou-

met à l'action des matières albumnioïdes en présence de l'air.

Pour obtenir le sucre de lait, il suffit d'évaporer le petit lait jusqu'à cristallisation.

Ce sucre est employé quelquefois comme adoucissant; c'est l'excipient des médicaments homœopathiques.

On connaît encore d'autres glucôses : la *sorbine*, que M. Pelouze a trouvée dans les baies du sorbier ; l'*inosine*, qu'on retire de la chair des animaux, l'*eucalyne* que M. Berthelot a extraite du *mélitôse* (manne d'Australie) qui a subi la fermentation alcoolique.

SUCRES PROPREMENT DITS.

SUCRE ORDINAIRE.

$C^{12} H^{11} O^{11}$.

1033. Le sucre ordinaire existe à l'état de pureté dans un grand nombre de végétaux à saveur douce, la canne à sucre, la betterave, la châtaigne, l'ananas, la carotte, l'érable, le melon, le maïs, etc. ; à l'état de mélange avec le sucre incristallisable, dans le citron, l'orange, etc. On le retire exclusivement de la canne et de la betterave.

Le sucre a pour densité 1,6 ; il est soluble dans le tiers de son poids d'eau froide et en toute proportion dans l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool froid *absolu*, mais il se dissout dans 4 parties d'alcool à 83°. Il est complétement insoluble dans un mélange à volumes égaux d'alcool à 90° et d'éther. Il est dextrogyre.

Il cristallise en prismes à base rhombe qu'on aperçoit nettement dans le sucre cristallisé lentement, nommé le *sucre candi*.

Action de la chaleur. — Le sucre fond vers 160° en un liquide visqueux qui se solidifie par le refroidissement en une matière vitreuse, que chacun connaît sous le nom de *sucre d'orge*. Celui-ci diffère du sucre, non-seulement par son aspect, mais encore par sa fusibilité et par quelques autres caractères. Le sucre d'orge abandonné à lui-même se com-

porte comme l'acide arsenieux et le verre ; il se dévitrifie en cristallisant. Le sucre chauffé vers 210° se transforme en caramel, $C^{12} H^9 O^9$; porté à une température plus élevée il subit la décomposition totale, comme les autres matières organiques.

1034. **Action des acides.** — Lorsque le sucre est chauffé avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus, il devient lévogyre par suite de sa transformation en une combinaison à équivalents égaux de glucôse (dextrogyre), et de levulôse (lévogyre), plus actif que le premier sur la lumière polarisée (*sucre incristallisable*, 1032). On dit alors que le sucre est *interverti*.

1035. **Action des bases.** — Les bases donnent de la stabilité au sucre ordinaire : ainsi, une dissolution de sucre ne se colore pas lorsqu'on la fait bouillir avec de la potasse dissoute, tandis que nous avons vu que les autres sucres noircissent dans ces conjonctures.

Il forme avec les autres bases, la baryte, la chaux, l'oxyde de plomb, des composés cristallisés dont M. Peligot a fait une étude détaillée. Il existe notamment deux sucrates de chaux. Le sucrate CaO, $C^{12} H^{11} O^{11}$ s'obtient en faisant macérer de la chaux éteinte dans de l'eau sucrée. La dissolution de ce composé se trouble et même se solidifie quand on la chauffe, ce qui tient à ce qu'il se détruit en sucre et en un sel insoluble, 3 CaO, $C^{12} H^{11} O^{11}$; la liqueur s'éclaircit en se refroidissant, parce que le sel primitif se reforme.

Il existe un sucrate de plomb qui a pour formule 2 PbO, $C^{12} H^9 O^9$; comme ce sel est susceptible de reproduire le sucre, on peut admettre que la formule de ce dernier corps est

$$C^{12} H^9 O^9, 2\,HO = C^{12} H^{11} O^{11}.$$

Le sucre se combine aux chlorures, et notamment au sel marin pour donner un sel déliquescent $NaCl, 2\,C^{12} H^{11} O^{11}$. Cette combinaison se trouve toute formée dans les betteraves qui poussent dans un sol renfermant du sel, et elle cause un déchet notable dans le rendement en sucre.

1036. **Action des ferments.** — Le sucre ne fermente pas immédiatement au contact de la levûre ; il faut qu'il ait été

d'abord *interverti* (1035). Les matières albuminoïdes en présence de l'eau et d'une légère chaleur produisent rapidement cette altération.

1037. **Caractères distinctifs des sucres.** — On distinguera facilement le glucose du sucre proprement dit : 1° au moyen de la lumière polarisée en s'aidant de l'action d'un acide, 2° en traitant la solution par de la potasse dissoute (1036), 3° en faisant agir sur les matières sucrées une dissolution de tartrate double de cuivre et de potasse, qu'on nomme la liqueur de Fehling, de Frommherz, ou de Barreswil.

Voici comment ce dernier chimiste opère :

1038. **Préparation de la liqueur d'épreuve.** — On fait dissoudre dans 300 centimètres cubes d'eau chaude 40^{gr} de carbonate de soude et 50^{gr} de crème de tartre, puis on ajoute à cette solution 30^{gr} de sulfate de cuivre. On fait bouillir ce mélange pendant quelques instants, et on l'abandonne au refroidissement; on y introduit alors 40^{gr} de potasse dissoute dans 125 centimètres cubes d'eau, on étend la liqueur de façon à l'amener au volume d'un litre, et enfin on la porte à l'ébullition pendant quelques instants. Cette liqueur d'épreuve doit être conservée dans des flacons en verre noir.

Quand on chauffe légèrement cette liqueur avec du glucose, elle se décolore et elle dépose un précipité jaune rougeâtre d'oxydule de cuivre. Avec le sucre ordinaire, ce liquide ne subit pas d'altération.

1039. **Analyse des sucres.** — Cette solution peut servir à doser le glucose, et on l'emploie souvent dans les hôpitaux pour déterminer la quantité de ce sucre qui se trouve dans les urines diabétiques. Il faut commencer par titrer la liqueur. A cet effet, on dissout dans l'eau 1 décigramme de glucose pur, ou mieux 1 décigramme de sucre ordinaire qu'on intervertit en le chauffant avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et on détermine combien ce poids de sucre décolore de liqueur d'épreuve.

Ceci fait, on chauffe dans un petit matras 10^{cc} de cette liqueur, et on y fait tomber peu à peu, à l'aide d'une burette, la solution du glucose à essayer jusqu'à ce que la décolora-

tion au lieu. Une simple proportion fournit alors la quantité de glucose.

Il est clair qu'on peut déterminer aussi par ce procédé les proportions de sucre et de glucose qui sont dans un mélange. On commence par doser le glucose dans une certaine portion du liquide sucré; puis on intervertit le sucre dans une autre partie de la solution en la chauffant avec un acide énergique, ce qui transforme le sucre ordinaire en glucose. On recommence alors le dosage sur ce liquide; la différence entre les deux essais fait connaître la proportion de sucre ordinaire.

Les matières albuminoïdes paralysent l'emploi de ce réactif. Le sucre de lait, la sorbine réduisent la liqueur cuivrique comme le glucose.

Dans l'industrie on détermine le titre des sucres à l'aide du saccharimètre de Biot, modifié par M. Duboscq. On détermine par un premier essai la déviation que fournit un poids donné de ce sucre; on l'intervertit alors, et on examine la nouvelle déviation. De ces deux essais on conclut le titre saccharin.

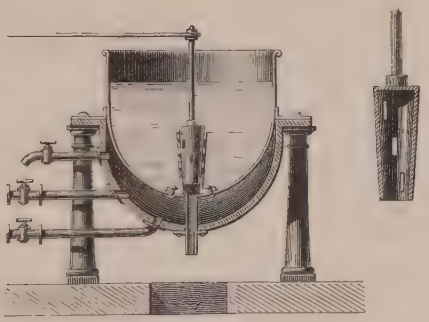
1040. **Fabrication.** — 1° *Sucre de betterave.* La variété la plus riche est la betterave de Silésie à collet rouge, qui peut contenir plus de 10 pour 100 de sucre. On l'arrache lorsqu'elle est complétement développée, et on la conserve en silos jusqu'au moment où l'on peut la traiter.

La betterave est débourbée, puis soumise à l'action d'une râpe analogue à celle qui sert à la préparation de la fécule. La pulpe produite est comprimée dans des sacs en laine, sous des presses hydrauliques qui en extraient 75 à 80 pour 100 de jus.

On a vu plus haut que le sucre était très-altérable en présence des acides et des matières albuminoïdes, et qu'au contraire les alcalis lui donnaient une grande stabilité. Or, comme le jus renferme divers acides (malique, citrique, pectique), de l'albumine, etc., on se hâte de le porter à une température de 65° à 70°, avec 50 grammes de chaux par hectolitre. Cet alcali forme avec ces divers produits des composés insolubles, qui se séparent en écumes épaisses que l'on enlève. Immédiatement après cette épuration, qu'on nomme

la *défécation*, le jus est passé sur des filtres à noir animal en grains, puis soumis à une première évaporation jusqu'à ce qu'il marque 30° ou 31° à l'aréomètre. Il est alors versé une seconde fois sur du noir animal; il en sort parfaitement limpide, et il est soumis à une nouvelle évaporation, nommée la *cuite*, que l'on arrête quand le jus marque 33°. On sait qu'on est arrivé à ce terme lorsqu'une goutte de sirop placée entre le pouce et l'index forme, quand on sépare rapidement ces doigts, un filet qui se brise et se plie en faisant un crochet (épreuve au crochet).

L'évaporation s'opérait autrefois à l'air libre; mais comme l'altération du liquide est d'autant plus forte que la température est plus élevée et que l'action est plus lente, on évapore maintenant les jus dans de grands appareils en cuivre où l'on fait un vide partiel : par ce moyen l'évaporation est plus rapide et la chaleur moins forte. Enfin, au lieu de chauffer les jus à feu nu, on fait usage de chaudières portant un double fond, dans lequel arrive un courant de vapeur (*fig.* 354). Lors-



(Fig. 354.)

que la cuite est opérée on élève à 80° la température du sirop, et on le verse dans des cônes en terre ou en zinc, dont la pointe placée en bas est bouchée avec un tampon en bois; ces cônes, dont les pains de sucre reproduisent l'aspect, se nomment des *formes*. Le sirop cristallise, mais malgré la rapidité des opérations précédentes il s'est néanmoins formé une certaine

quantité de sucre incristallisable (*mélasse*) dont il faut se débarrasser. On enlève la cheville, et l'on verse sur le pain une solution saturée de sucre pur (*clairce*). Ce liquide chasse devant lui la mélasse, et après deux ou trois clairçages on obtient des pains parfaitement blancs, qu'on sèche dans des étuves.

Ces mélasses mêlées de clairce sont cuites de nouveau, et donnent à leur tour des cristaux, mais à chaque opération la mélasse augmente, et le sucre se colore de plus en plus. On perdait autrefois une grande quantité de sucre emprisonné dans ces mélasses; mais aujourd'hui l'on en retrouve la majeure partie en soumettant les sucres très-colorés à une rotation très-rapide dans des cages en bronze (*toupies*), fermées par une toile métallique, qui font 1000 à 1200 tours à la minute. La mélasse, sous l'influence de la force centrifuge, jaillit à travers les mailles, et le sucre reste dans l'intérieur de l'appareil, soit parfaitement blanc, soit légèrement coloré (*cassonade*).

M. E. Rousseau a introduit dans cette fabrication un perfectionnement important, qui consiste à faire usage pour la défécation d'une quantité de chaux beaucoup plus considérable. Le sucre se combine à cet alcali, ce qui rend la production de mélasse moins forte parce que le sucrate de chaux est beaucoup moins altérable que le sucre lui-même; on décompose ce sucrate de chaux par un courant d'acide carbonique, qu'on obtient en dirigeant un excès d'air dans du charbon incandescent.

1041. 2° *Sucre de canne.* — La canne est une graminée, dont le nom botanique est *arundo saccharifera*. Elle a la forme d'un roseau, sa tige est ronde, et acquiert une longueur de 3 à 4 mètres. Elle renferme en moyenne 18 pour 100 de sucre (M. Peligot).

On écrase la canne à sucre entre des cylindres en fonte après avoir séparé la tête de la tige (*flèche*); il s'écoule environ 60 à 65 pour 100 de jus (*vesou*), et il reste un résidu ligneux (*bagasse*), qui sert de combustible. Le vesou est défé-qué par 2 à 3 millièmes de son poids de chaux dans une première chaudière chauffée vers 70°, puis il passe sur des filtres

à noir animal, et dans trois ou quatre chaudières qui, dans les établissements bien établis, sont disposées en gradins et à bascule, afin que le transvasement soit rapide et facile. On tend de jour en jour à employer aux colonies les appareils perfectionnés qui servent à l'extraction du sucre de la betterave.

Raffinage. — Nous avons vu que la betterave donnait des sucres blancs de premier jet, mais qu'elle fournissait aussi des cassonades, et que dans les colonies on n'obtenait que de la cassonade; il est donc nécessaire de raffiner ces produits. A cet effet, on mêle des cassonades de ces deux provenances, afin d'enlever la légère acidité qu'ont souvent les sucres coloniaux, par l'excès d'alcali (chaux) que contient d'ordinaire le sucre de betterave.

On ajoute à ces sucres 30 pour 100 d'eau, et l'on porte ce mélange à l'ébullition avec 5 pour 100 de noir et 2 pour 100 de sang de bœuf ou d'un autre liquide albumineux. On filtre ce liquide, d'abord sur des toiles, puis sur de hautes colonnes de noir animal; puis on le cuit, on le met en formes, on le clairce, et enfin on passe à la toupie les produits du clairçage (1041).

Il reste toujours, et malgré tous les perfectionnements, une certaine quantité de mélasses très-noires, très-épaisses et tout à fait incristallisables. On s'en sert dans les pays pauvres, soit pour sucrer le café et les autres préparations alimentaires, soit surtout pour en retirer l'alcool.

Importance de cette fabrication. — La production annuelle du sucre dans le monde entier s'élève à 2 milliards 500 millions de kilogrammes.

La France en fabrique 260 millions de kilogrammes.

1042. **Substances isomères du sucre.** — Dans ces derniers temps, M. Berthelot a signalé l'existence de trois substances possédant la composition du sucre, qui sont dextrogyres et s'intervertissent comme lui, mais qui en diffèrent par plusieurs propriétés, et notamment parce qu'elles fermentent difficilement. Ce sont :

le mélitose, retiré de la manne d'Australie;
le tréhalose, — d'Orient;
le mélézitose, — de Briançon.

Il faut y joindre encore :

le mycose trouvé dans le seigle ergoté.

1043. **Sucres surhydrogénés.** — Les glucoses et les sucres proprement dits sont caractérisés par ce fait que l'oxygène et l'hydrogène qu'ils contiennent sont entre eux dans les proportions qui constituent l'eau. On doit placer dans leur voisinage une troisième classe de corps à saveur sucrée, qui en diffèrent notablement, car ils renferment de l'hydrogène en excès. On croyait que ces corps étaient incapables de fermenter; mais M. Berthelot a montré qu'en présence d'un ferment approprié et de carbonate de chaux qui sature les acides formés, ils fournissent peu à peu de l'hydrogène, de l'acide carbonique, et de l'alcool. Les principaux sont :

la *mannite*, $C^{12}H^{14}O^{12}$ retirée de la *manne ;*
la *dulcine ou dulcose*, $C^{12}H^{14}O^{12}$, venant de Madagascar ;
la *phycite*, $C^{12}H^{14}O^{12}$, retirée d'une algue, le *protococcus vulgaris ;*
la *quercite*, $C^{12}H^{12}O^{10}$, retirée des glands de chêne ;
la *pinite*, $C^{12}H^{12}O^{10}$, retirée du *pinus lambertiana* de Californie ;
la *phaséomannite*, $C^{21}H^{21}O^{20}$, retirée du haricot ordinaire.

MANNITE.

1044. On l'extrait de la *manne*, exsudation du *fraxinus rotundifolia*, en la faisant bouillir avec de l'alcool ; la mannite cristallise par le refroidissement. On la rencontre en petite quantité dans beaucoup de plantes marines, et dans certaines plantes terrestres, les asperges, le céleri, les champignons, les oignons. Enfin, on peut la préparer artificiellement en laissant fermenter pendant deux à trois mois un mélange de lait aigri, de glucose et de craie. En évaporant la liqueur, on obtient du lactate de chaux qui se dépose, et une eau-mère qui renferme la mannite.

La mannite cristallise en beaux prismes droits à base rhombe ; sa saveur est sucrée, sa dissolution est dépourvue du pouvoir rotatoire. Elle fond vers 160°, elle se décompose partiellement à 200°, et donne la mannitane, $C^{12}H^{12}O^{10}$.

Quand on la chauffe dans des tubes scellés avec les acides

organiques, elle s'unit à 1, 2, ou 3 équivalents d'acide ; mais une certaine quantité d'eau est éliminée, car les combinaisons peuvent être représentées par les éléments de l'acide joints à ceux de la mannitane, moins 2, 4, ou 6 équivalents d'eau, selon que les combinaisons renferment 1, 2, ou 3 équivalents d'acide. Tous ces composés, sous l'influence des bases, des acides et même de l'eau, régénèrent le mannitane et l'acide.

La mannite ne réduit pas le réactif de Frommherz.

FERMENTATION.

1045. **Fermentation alcoolique.** — Lorsqu'on introduit dans un flacon muni d'un tube à dégagement une dissolution de glucose avec une petite quantité d'une matière qui se forme dans la fabrication de la bière, et qu'on nomme la *levûre de bière*, on ne tarde pas à voir, si la température est voisine de 25 degrés, un boursouflement à la surface du liquide et un dégagement gazeux.

Le phénomène produit dans ces circonstances se nomme la *fermentation alcoolique*.

Si l'on remplace le glucose par le sucre ordinaire, l'action est plus lente à se déclarer, mais le résultat final est le même ; ce retard tient à ce que le sucre ne fermente qu'après avoir été interverti, c'est-à-dire changé en sucre incristallisable, $C^{12}H^{12}O^{12}$ (Dumas et Boulay, Dubrunfaut). Quant à ce dernier sucre, il fermente instantanément.

Lavoisier a le premier étudié ce phénomène ; il constata que le gaz était de l'acide carbonique, et il admit que si l'on ajoutait au poids de ce gaz le poids de l'alcool qu'on trouve dans la liqueur après l'opération, on avait le poids du sucre disparu. Lorsqu'il fut reconnu que le sucre s'intervertissait avant de fermenter, on appliqua ce raisonnement au sucre incristallisable, si bien que jusqu'à ces temps derniers on représentait la réaction produite dans la fermentation alcoolique par l'égalité suivante :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 4CO^2 + \underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}}.$$

La nécessité de la présence de la levûre et l'intime persuasion où l'on était que le sucre ne prenait rien, ne cédait rien à la levûre, firent admettre que la fermentation alcoolique était un phénomène catalytique, produisant le dédoublement du sucre par la présence d'une matière organique azotée, qui jouait dans ce cas le rôle du platine spongieux dans maintes réactions minérales (67).

Cette opinion ne fut plus soutenable le jour où M. Pasteur montra que la fermentation n'était pas un simple dédoublement, et que le sucre cédait quelque chose à la levûre. En effet, il se forme toujours, outre l'acide carbonique et l'alcool, qui sont les produits les plus abondants de la fermentation, trois autres substances, dont l'une se fixe sur la levûre. 100 parties de sucre produisent invariablement de

3,3 à 3,6 de glycérine,
0,6 à 0,7 d'acide succinique,
} qu'on retrouve dans le liquide après la fermentation ;
1,2 à 1,5 de cellulose, qui se fixe sur la levûre.

Ces substances ne proviennent pas de la levûre; car on peut produire la fermentation avec de très-petites quantités de cette matière, et arriver à obtenir un poids de ces substances bien plus considérable que celui de la levûre dont on a fait usage.

1046. **Nature des ferments.** — Dès la fin du siècle dernier on avait parfaitement constaté que la levûre renfermait des êtres organisés ; mais son rôle et ses transformations ne sont bien connues que depuis les récents travaux de M. Pasteur.

La levûre est un végétal microscopique, formé de globules fixés les uns sur les autres comme le sont entre elles les feuilles d'un cactus. Ils se développent par bourgeonnement, et l'on peut suivre leur formation au microscope ; un point paraît sur le globule, à ce point succède un petit renflement, puis on voit bientôt un globule semblable à celui qui lui a donné naissance.

Ces globules sont formés de matières albuminoïdes (azotées par conséquent), de cellulose, et de phosphates. Sème-

t-on un globule dans du jus de raisin, dans du moût de bière, il y rencontre des aliments convenables, et se développe avec une énergie telle qu'après la fermentation du moût de bière, par exemple, on trouve environ sept fois plus de levûre qu'on n'en a mis. Place-t-on au contraire ce globule dans de l'eau sucrée pure, il n'y trouve ni azote ni sels minéraux, la fermentation ne se déclare pas, et la levûre ne prend pas de développement. Mais il suffira d'ajouter à cette eau sucrée des phosphates et un sel ammoniacal pour que la fermentation apparaisse et que la levûre s'accroisse.

La fermentation alcoolique est donc un phénomène corrélatif de la vie d'un végétal microscopique.

Il existe un grand nombre d'autres fermentations; or toutes se produisent dans des circonstances analogues, c'est-à-dire qu'au moment où elles se déclarent on remarque invariablement le développement d'un être organisé. Mais cet être, toujours identique à lui-même dans chaque fermentation, est constamment différent de celui qui se forme dans toute autre fermentation. Ainsi le sucre, dans certaines conditions, au lieu de se changer en alcool, se transforme en acide lactique, puis en acide butyrique; or le ferment lactique est un végétal essentiellement différent du ferment alcoolique, et le ferment butyrique est un animal microscopique, qui, chose curieuse, vit complétement à l'abri de l'air; il meurt même dès qu'il a le contact de l'air.

1047. Un *ferment* est donc un être organisé (végétal ou animal) qui placé dans un milieu convenable vit et se reproduit aux dépens de certaines substances organiques, qui se transforment en d'autres produits parfaitement définis.

GLUCOSIDES.

1047 *bis*. On donne ce nom à des substances qui, sous certaines influences, et notamment en présence des acides étendus, fixent de l'eau et se dédoublent en glucose et en des produits définis.

Voici les principaux glucosides :

La salicine, $C^{26}H^{18}O^{14}$, qu'on retire de l'écorce du saule.
La phlorizine, $C^{42}H^{24}O^{20}$, — de l'écorce du pommier, du poirier, du cérisier.
La populine, $C^{40}H^{22}O^{16}$, — des feuilles du tremble.
L'arbutine, $C^{36}H^{22}O^{20}$, — des feuilles de busserolle (raisin d'ours).
L'esculine, $C^{42}H^{24}O^{26}$, — de l'écorce du marronnier d'Inde.
L'orcine, $C^{14}H^{8}O^{4}$, — de certains lichens.

1048. **Salicine,** $C^{26}H^{18}O^{14}$. — Pour la préparer on concasse l'écorce de saule (le *salix helix* principalement), on en fait une décoction, et on précipite le tannin, la gomme et d'autres matières étrangères en ajoutant à la liqueur bouillante de la chaux éteinte, de la litharge, ou du sous-acétate de plomb; on filtre, on enlève dans la liqueur l'excès de chaux ou d'oxyde de plomb par l'acide sulfurique, et on l'évapore. La salicine cristallise par le refroidissement.

Cette matière forme des aiguilles blanches, très-amères, fusibles à 120°, décomposables au-dessus de 200°.

Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Le chlore et le brome donnent avec elle des produits de substitution.

L'acide nitrique marquant 20°, maintenu pendant un ou deux jours, à la température ordinaire, avec de la salicine, la transforme en *hélicine*,

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{salicine.}} + O^{2} = \underbrace{C^{26}H^{16}O^{14}}_{\text{hélicine.}} + 2HO.$$

Lorsqu'on porte à l'ébullition pendant quelques instants de l'acide azotique, étendu de dix fois son volume d'eau, contenant de la salicine, cette matière jaunit et fournit de l'hydrure de salicyle (essence de reine des prés, ou de *spiræa ulmaria*).

Un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique donne pareillement de l'hydrure de salicyle; il se forme en

même temps de l'acide formique et de l'acide carbonique.

La salicine chauffée légèrement avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique dilués se dédouble en glucose et en un corps cristallisé, nommé la *saligénine*. Celui-ci se transforme à son tour en un corps résineux, appelé la *salirétine*, lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition :

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{salicine.}} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{saligénine.}}$$

$$\underbrace{2\,(C^{14}H^{8}O^{4})}_{\text{saligénine.}} = \underbrace{C^{28}H^{12}O^{6}}_{\text{salirétine.}} + 4HO$$

La salicine est attaquée par la potasse en fusion et donne de l'oxalate et du salicylate alcalin.

La synaptase transforme la salicine en saligénine.

La salicine est employée comme fébrifuge, à la dose d'un gramme ou d'un gramme et demi.

BOISSONS FERMENTÉES.

VIN. BIÈRE. CIDRE.

Le raisin, les céréales, les pommes, renferment du sucre et des matières amylacées, des substances albuminoïdes, des sels minéraux, c'est-à-dire tous les éléments nécessaires au développement de la fermentation alcoolique. Le vin, la bière et le cidre sont les produits de la fermentation du raisin, de certaines céréales dont l'amidon a été préalablement saccharifié, et des pommes.

VIN.

1049. La vigne donne de bons produits dans les sols les plus divers. Le terrain de la Champagne est du calcaire presque pur, celui de la Bourgogne est argilo-calcaire, les vins du Médoc sont fournis par une terre argilo-siliceuse. La nature du sol n'a guère d'influence que sur le bouquet du vin. La vigne ne prospère que dans les localités où la température est de 10° à 12° en moyenne. L'insolation joue un rôle très-

important; on cite en Bourgogne plus d'un coteau où le vin, excellent au milieu, est de qualité bien inférieure soit au-dessus, soit au-dessous de cette zone.

1050. **Vin rouge.** — Le raisin est jeté dans de grandes cuves, et foulé par le piétinement. Si la température n'est pas inférieure à 15°, la fermentation se déclare au bout d'un jour environ, et elle devient bientôt assez active pour que le gaz carbonique entraîne une certaine quantité de pulpe et de râfles, qui, mêlées à de l'écume, forment à la surface une sorte de couvercle (*chapeau*), qu'on enfonce dans le liquide quelques jours plus tard pour éviter que cette matière, en s'acétifiant, ne communique un goût aigre au vin.

Cette première fermentation dure de quatre à huit jours. On soutire alors le vin dans des fûts, qu'on ne remplit pas totalement et dont on laisse la bonde ouverte; puis on presse le marc, et on réunit le liquide au précédent.

La fermentation se termine lentement dans les tonneaux, et le vin s'éclaircit par le dépôt des matières en suspension, dépôt qu'on nomme la *lie*. On la sépare par un soutirage, et au printemps on *colle* le vin avec de la gélatine, du sang de bœuf, ou du blanc d'œuf. L'albumine forme avec le tannin un composé insoluble, qui se dépose et qui entraîne une partie de la matière colorante et les substances qui restaient encore en suspension.

1051. **Vin blanc.** — Sa fabrication ne diffère de celle du vin rouge qu'en ce qu'on presse le raisin immédiatement après le foulage, c'est-à-dire avant la fermentation. Comme d'une part la matière colorante du raisin n'est pas dans le jus, mais dans la pellicule, et que d'autre part cette matière est insoluble dans l'eau et ne peut se dissoudre qu'à la faveur de l'alcool, il est clair que si l'on presse le raisin après la fermentation le vin sera coloré, tandis que si on le presse avant la fermentation, le vin sera blanc puisqu'il n'y a pas encore d'alcool formé. Il suit de là que le vin blanc se fait tout aussi bien avec le raisin rouge qu'avec le raisin blanc. Le collage s'opère généralement à la colle de poisson.

1052. **Vin de Champagne.** — On presse le raisin aussi ra-

pidement que possible ; on laisse fermenter le jus dans des foudres pendant vingt-quatre heures, puis on le soutire dans des tonneaux où on le colle trois fois à un mois de distance. On ajoute alors 3 à 5 pour 100 de sucre candi, et l'on met en bouteilles. Une partie du sucre ajouté fermente, et rend le vin mousseux ; l'autre partie reste, et donne le goût sucré. Pendant cette fermentation, le liquide se trouble ; au bout de cinq à six mois on renverse les bouteilles, et quand le dépôt est réuni au goulot, on coupe le fil de fer et l'on ouvre légèrement les bouteilles pour faire tomber le dépôt. Cette opération, nommée *le dégorgeage*, est extrêmement délicate, en raison de la pression qui existe dans les bouteilles.

Le vin fabriqué en France représente plus d'un milliard de francs.

1053. **Maladies des vins.** — *Acidité.* C'est une altération très-fréquente, parce qu'on laisse fréquemment l'air pénétrer dans les tonneaux. On enlève cette acidité en ajoutant au vin du tartrate neutre de potasse. Il en résulte de l'acétate de potasse, qui n'a pas de saveur sensible, et du bitartrate de potasse, qui se précipite.

Graisse. Elle se déclare dans les vins qui ne renferment pas assez de tannin, et par suite dans les vins blancs surtout. On reconnaît cette maladie à ce que le vin devient filant. On la combat en ajoutant par pièce 100 grammes de pepins de raisin pilés, ou 40 à 50 grammes de noix de galles.

Pousse, soufrage. Cette altération se traduit dans le vin par de l'amertume ; elle est causée par une fermentation qui se déclare dans les tonneaux, et qui en enlève tout le sucre. Le mieux est de transvaser aussitôt le vin dans des tonneaux où l'on a brûlé une mèche soufrée.

Le soufre absorbe l'oxygène de l'air pour se brûler, et se change en acide sulfureux, qui, comme tous les antiseptiques, paralyse l'action des ferments.

Vin tourné. Le vin se trouble, sa teinte devient jannâtre, et sa saveur amère. Des collages réitérés suivis de soutirages s'opposent à cette maladie.

Bleuissement. Le vin bleuit parce que le tartrate de potasse

se change en carbonate, et que le vin devient alcalin. On y remédie en rétablissant l'acidité du vin par de l'acide tartrique.

Falsifications des vins. Il est rare qu'on colore les vins artificiellement. Les principales fraudes sont aujourd'hui des mélanges de vins différents, et des adjonctions d'eau et d'alcool.

BIÈRE.

1054. Les céréales et notamment l'orge servent à produire ce liquide, dont la fabrication se compose de quatre opérations distinctes :

1° **Maltage.** — L'orge est humectée avec de l'eau, puis abandonnée sur le sol d'un cellier en couches de 40 à 60 centimètres d'épaisseur. La germination se déclare; quand la tigelle a acquis une longueur égale aux deux tiers de la longueur du grain, on porte l'orge dans un grenier sec, puis dans une étuve à courant d'air nommée *touraille*, où l'on atteint lentement la température de 90°. On sépare à l'aide d'un crible (*tarare*) les radicelles, qui sont devenues cassantes, et l'on broie grossièrement le grain. Ce grain broyé (*malt*) renferme, outre les principes qui étaient dans l'orge, de la diastase, qui s'est formée pendant cette opération (1027).

2° **Brassage ou saccharification.** — Le malt est introduit dans de grandes cuves en bois portant un double fond, et il reste sur le fond supérieur qui est percé de très-petites ouvertures. On fait arriver entre les deux fonds de l'eau à 60° environ, et l'on brasse avec de grandes fourches; on introduit ensuite de l'eau plus chaude de façon à amener le liquide à une température de 75° environ, et l'on brasse de nouveau. On laisse reposer trois heures, et l'on soutire dans des chaudières ce liquide, nommé le *moût*. On traite le malt par de la nouvelle eau, ce qui donne de la bière faible, nommée *petite bière*. Le malt épuisé est vendu sous le nom de *drèche* pour l'alimentation des bestiaux.

Dans cette opération, la diastase a transformé l'amidon en dextrine, puis en glucose.

3° **Houblonnage.** — On fait bouillir le moût dans des chau-

dières fermées, avec 1 à 2 kilogrammes de cônes de houblon par hectolitre. Il existe à la base des cônes du houblon des glandes qui contiennent un principe amer et une huile aromatique qui se dissolvent dans le moût.

4° **Fermentation.** — Le moût est alors mis à refroidir, puis versé dans des cuves (*guilloires*) avec 2 à 4 kilogrammes de levûre par mille litres. La fermentation se déclare bientôt, et elle se continue avec vivacité pendant vingt-quatre à quarante-huit heures, si la température est voisine de 20°, en produisant une mousse épaisse, qu'on recueille. On soutire la bière dans de petits barils, où la fermentation s'achève en donnant encore une écume qu'on réunit à la précédente. Ces mousses pressées fournissent un résidu solide, qui est la *levûre de bière*.

Enfin, la bière est clarifiée par la colle de poisson ou du *fucus cripus*.

Si l'on maintient la température du moût au-dessous de 10° sa fermentation est lente; la bière qu'on obtient alors, et qui est connue sous le nom de bière de *Bavière*, s'aigrit beaucoup plus difficilement que la bière ordinaire.

La bière ainsi préparée est une boisson rafraîchissante, et peut même être considérée comme un véritable aliment, car un litre de ce liquide laisse un résidu solide, très-azoté, pesant 40 à 50 grammes. La bière est souvent l'objet de falsifications, en France surtout. On remplace une grande partie du moût par de la mélasse ou par du glucose fabriqué avec l'acide sulfurique. La bière cesse alors d'être nutritive, de plus elle est sèche au gosier, probablement en raison du sulfate de chaux que le glucose retient toujours en dissolution. Enfin, on substitue au houblon du buis, de la gentiane, de la coloquinte, de l'acide picrique; dans ce cas la bière n'est plus aromatique, et elle laisse dans la bouche une saveur désagréable.

A Paris, on consomme environ 18 millions de litres de bière par année; à Londres, où ce liquide sert presque exclusivement comme liqueur de table, on en boit près de 280 millions de litres.

CIDRE. POIRÉ.

1055. Les meilleures pommes à cidre sont celles qui sont âpres au goût. On les abandonne, pendant cinq à six semaines, dans un cellier ou sous un hangar pour que leur maturité s'achève, puis on les broie dans des auges avec un pilon, ou bien on les écrase sous des meules avec 15 pour 100 d'eau environ.

La pulpe est laissée en tas pendant quelques heures : elle prend une teinte brune qui se transmet au cidre et lui donne une coloration jaunâtre très-estimée.

On presse alors, et on recueille le jus dans des cuves, où il fermente avec activité ; on le soutire ensuite dans de grands tonneaux, où la fermentation se continue lentement. Si l'on enferme ce liquide dans des tonneaux soufrés avant que la fermentation ne soit complète, le cidre est doux et mousseux. Si on le conserve longtemps dans des tonneaux imparfaitement, bouchés, le sucre disparaît entièrement, et le cidre devient amer ; c'est à cet état qu'on l'amène dans les pays où il constitue la boisson principale.

Le poiré se fait par les mêmes moyens avec les poires.

Le cidre est la boisson ordinaire en Normandie, en Bretagne et en Picardie ; on en fabrique environ 8 millions d'hectolitres en France.

FARINE. PAIN.

1056. La farine ordinaire est faite avec le froment ou blé. Le froment se compose du *grain* proprement dit et de son enveloppe (*péricarpe*). Lorsqu'on moud le blé, on déchire ce péricarpe : la farine est le produit de la mouture, débarrassé des enveloppes corticales qui constituent le *son*, par un tamisage nommé *blutage*.

La farine renferme de 13 à 15 pour 100 d'eau, 8 à 20 pour 100 de gluten, 55 à 70 pour 100 d'amidon (1022) et de petites quantités de dextrine, de glucose, d'albumine, de matières grasses, de silice, de phosphates calcaire et magnésien.

1057. **Analyse de la farine.** — Pour doser le gluten, on fait une pâte contenant à peu près 50 pour 100 d'eau, et on l'abandonne à elle-même pendant une demi-heure environ. On malaxe ensuite cette pâte sous un filet d'eau, au-dessus d'un tamis en soie très-fin, tant que l'eau coule trouble. Le gluten reste sous forme d'une masse élastique, qu'on sèche à 110° et dont on prend ensuite le poids.

Pour doser l'amidon, on laisse déposer les eaux de l'opération précédente; quand elles se sont bien éclaircies on les décante et on lave l'amidon déposé. Il ne reste plus qu'à le dessécher et à le peser.

Le son contient encore des quantités notables de substances alimentaires.

1058. **Fabrication du pain.** — On fait une pâte avec de l'eau, de la farine, un peu de sel, et de petites quantités de levûre de bière ou de pâte conservée depuis la panification précédente (*levain*). Ce mélange s'opère presque exclusivement encore aujourd'hui à bras d'homme, dans des sortes d'auges nommées *pétrins*; cependant on commence à employer des pétrins mécaniques. Après le pétrissage, la pâte est divisée en pâtons qu'on place dans des corbeilles (*pannetons*), et abandonnée à elle-même dans le voisinage du four. Le glucose, sous l'influence du ferment contenu dans la levûre ou dans le levain, fermente, l'acide carbonique produit soulève la pâte en raison de l'élasticité du gluten, et par suite la rend poreuse et légère; les cavités qu'on remarque dans le pain indiquent la place qu'occupait l'acide carbonique. Il ne faut pas laisser la fermentation se continuer trop longtemps, car la pâte aigrirait par le changement de l'alcool en acide acétique, le gluten se liquéfierait, et la masse s'affaisserait. Le pain convenablement levé est soumis à la cuisson dans des fours, à une température de 300° environ. Les fours ordinaires sont à voûte très-surbaissée; on les chauffe d'avance au point convenable, en y brûlant des fagots; mais depuis quelques années, on a perfectionné cette partie de l'opération, notamment par l'emploi de fours à circulation d'air chaud, nommés fours *aérothermes*.

Pendant la cuisson, la pâte augmente encore de volume par suite de la dilatation du gaz carbonique, et la surface (croûte du pain) se caramélise et se durcit.

100 kilogrammes de farine doivent donner de 130 à 140 kilogrammes de pain.

1059. **Fraudes, altérations du pain et des farines.** — On introduit quelquefois de l'alun, du carbonate de soude, des sels calcaires, du carbonate de magnésie dans le pain, en vue de lui donner un plus bel aspect. Ces pratiques sont condamnables, mais aucune de ces adjonctions n'est aussi répréhensible que celle du sulfate de cuivre, matière très-toxique que certains boulangers introduisaient dans la pâte, fabriquée avec des farines altérées, pour la faire lever.

Lorsque le pain contient un excès d'eau, ils s'y produit des moisissures, dues à la formation d'un petit champignon. On s'oppose à cette altération en mettant moins d'eau dans la pâte, et en y ajoutant plus de sel.

Mélanges de la farine. — 1° *Avec la fécule.* On délaye un peu de farine, sur le porte-objet d'un microscope ou d'une loupe, dans de l'eau alcalisée par 2 pour 100 de potasse. Les grains de fécule se découvrent aussitôt, parce qu'ils se gonflent considérablement, et ils paraissent transparents au milieu des grains d'amidon, dont le volume change à peine. Le pain fraudé avec la fécule se reconnaîtrait par le même moyen.

2° et 3° *Avec des graines de lin, de légumineuses.* On opère comme dans le cas précédent, mais avec une solution contenant environ 12 pour 100 de potasse ; on aperçoit dans le liquide des rectangles ou des carrés vitreux, de couleur rouge, formés par les cellules de la graine de lin, ou un tissu très-irrégulier provenant de l'enveloppe de la graine des légumineuses. Il est nécessaire que la farine soit parfaitement débarrassée de son, car on pourrait le prendre pour la cellulose des légumineuses. Les débris de son ont des dimensions moins grandes et sont jaunâtres.

4° *Avec des féverolles ou des vesces.* On prend une capsule de porcelaine mouillée à l'intérieur, on y jette un peu de farine de façon qu'il s'en dépose une couche légère sur les

parois, puis on place dans la capsule une autre capsule plus petite, contenant un peu d'acide azotique. On chauffe légèrement, après avoir recouvert le tout d'une plaque de verre : la farine jaunit légèrement. On remplace alors l'acide par de l'ammoniaque; si la farine est fraudée, elle prend à l'air une coloration rose.

5°, 6° et 7° *Avec du riz, du maïs, du blé noir*. On extrait l'amidon (1058) de cette farine, et on l'examine au microscope en portant surtout l'attention sur les premières portions déposées. Dans le cas du riz et du maïs, on observe, au milieu des grains d'amidon, des débris jaunâtres, un peu transparents, présentant beaucoup d'angles. Dans le cas du blé noir, les fragments sont blancs et moins anguleux (M. Donny).

ALCOOLS.

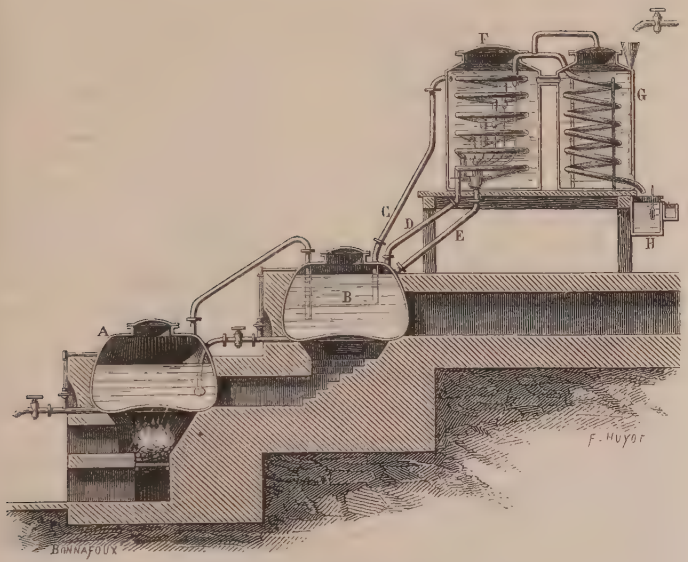
ALCOOLS MONOATOMIQUES.

ALCOOL ORDINAIRE ET DÉRIVÉS.

$C^4 H^6 O^2 = 46 = 575 =$ 4 vol. vap.

1060. **Fabrication de l'alcool.** — On obtient l'alcool par la fermentation des liquides sucrés. Quelques fois le sucre existe tout formé dans des produits naturels (raisins, pommes); d'autres fois on fabrique ce sucre avec les grains, la fécule. L'alcool se trouve, après la fermentation alcoolique, mêlé de beaucoup d'eau; on le sépare de ce liquide par la distillation. L'alcool passe le premier, parce qu'il bout à 78°, 4 sous la pression de 76^{cm}, tandis que l'eau ne bout qu'à 100°. L'art de la distillerie, très-important aujourd'hui, a été créé par Adam de Rouen qui eut l'idée de remplacer les alambics ordinaires, par des appareils à marche continue qui ont été beaucoup perfectionnés, notamment par Laugier et par M. Dubrunfaut. Outre les vins, on distille les sirops de fécule, les jus de canne, les mélasses de betterave, après leur avoir fait subir la fermentation alcoolique. Quand la fermentation est trop lente, on l'active en acidulant la liqueur avec 1 kilog. d'acide sulfurique par hectolitre, et quand l'opération est terminée on sature cet acide par de la craie.

Appareil Laugier (*fig.* 355). — Le liquide alcoolique arrive par un robinet dans le vase G, où il sert à refroidir un serpentin; il passe ensuite dans le vase voisin F, nommé le *rectificateur*, où il continue à s'échauffer en produisant le même office. Il est alors conduit par le tube C dans la chaudière B, qui est chauffée par la chaleur perdue du foyer et par les vapeurs



(Fig. 355.)

d'alcool et d'eau qui se dégagent de la chaudière A. La température est assez élevée en B pour que l'alcool et beaucoup d'eau soient vaporisées. Ces vapeurs arrivent dans le serpentin du rectificateur par un tube D, et s'y refroidissent; comme l'eau ne bout qu'à 100°, sa vapeur s'y condense *en partie*, et retombe en B par des tubes verticaux, visibles dans la figure, qui sont soudés aux divers points du serpentin et qui se réunissent dans le tube E. La vapeur d'alcool, mêlée de vapeur d'eau, se liquéfie dans le serpentin du condenseur G, et l'alcool aqueux coule dans le réservoir H, d'où on le fait passer dans des tonneaux. Nous avons laissé le liquide à distiller dans le vase B; l'alcool s'y vaporise presque entièrement : cependant on le force à passer dans la chaudière A, où il perd l'alcool qu'il peut renfermer encore. Le liquide aqueux qui reste dans cette chaudière est désigné par le nom de *vinasse*. On l'évapore pour en retirer les alcalis s'il en contient des quantités suffisantes, ce qui arrive quand

on distille les résidus des fabriques de sucre de betterave.

Eaux-de-vie. Esprits. — On donne le nom d'eaux-de-vie aux mélanges d'alcool et d'eau contenant plus d'eau que d'alcool, et celui d'*esprits* à ceux qui renferment plus d'alcool que d'eau.

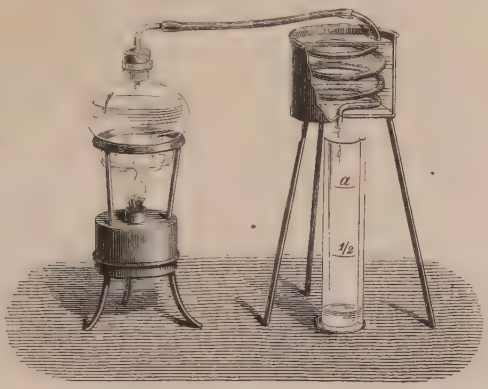
1061. **Alcool. Alcoométrie.** — On appelle l'alcool anhydre de l'*alcool absolu*. Pour l'obtenir on met en digestion pendant vingt-quatre heures de l'alcool du commerce avec de la chaux vive, et l'on distille ensuite au bain-marie. On répète cette opération, et l'on termine par une digestion et une distillation sur du carbonate de potasse (ou sur de la baryte anhydre, si l'on tient à avoir l'alcool tout à fait anhydre).

La valeur de l'eau-de-vie tient plus à son goût et à son ancienneté qu'à sa richesse en alcool, tandis que le prix d'un esprit n'est basé que sur sa teneur en alcool.

Pour déterminer la richesse d'un alcool, on se sert de l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac. On ne peut pas faire usage de cet appareil pour titrer l'alcool dans le vin, la bière, etc., parce que ces liquides contiennent, outre l'alcool et l'eau, des sels et d'autres matières qui modifient la densité du mélange d'alcool et d'eau, densité sur laquelle est basée l'alcoomètre. Dans ce cas on a recours au procédé suivant, donné par Gay-Lussac. Ce savant a reconnu que si l'on distille du vin l'alcool passe dans le premier tiers du produit; par conséquent, il suffit de distiller le tiers du liquide, de l'essayer à l'alcoomètre, et de prendre le tiers du degré fourni par cet instrument.

L'administration des contributions indirectes fait usage aujourd'hui d'un petit appareil portatif, construit par M. Salleron, qui est basé sur ce principe. Seulement, au lieu de ne distiller que le tiers du liquide on en recueille la moitié, pour être bien certain de ne pas laisser d'alcool dans le bouilleur.

Le liquide à essayer est chauffé, par une lampe à alcool, dans un matras en verre; le produit volatilisé se condense dans un serpentin, fixé au bouilleur par un tube de caoutchouc, et se réunit dans une éprouvette sur laquelle sont gravées deux divisions (*fig.* 356).



(Fig. 356.)

On introduit du vin dans cette éprouvette jusqu'au trait *a*, et on le verse dans le bouilleur. On chauffe jusqu'à ce que le liquide distillé affleure à la division 1/2, et l'on éteint la lampe. On ajoute de l'eau dans l'éprouvette jusqu'à ce que le niveau s'élève au trait *a*, et l'on prend le titre à l'alcoomètre. Les indications de cet instrument s'appliquant à la température de 15°, on détermine la température du liquide, et l'on cherche, dans des tables construites à cet effet, la correction à faire subir au résultat.

Le titre des liquides alcooliques est très-variable; voici quelques chiffres à cet égard :

	En volumes.			En volumes.	
Madère, Porto. . . .	20	pour 100.	Cidre.	4 à 8	pour 100
Malaga.	15	»	Ale.	5 à 8	»
Vins de Bourgogne. . .	9 à 13	»	Bière de Strasb. .	3 à 5	»
Vins rouges de Bordeaux	8 à 10	»	Bière de Paris. .	1 à 3	»

Emplois de l'alcool. — Ses usages sont aussi divers qu'importants. Il sert au chimiste pour dissoudre une foule de corps organiques; au pharmacien pour préparer les alcoolats, les alcoolatures, les alcoolés; au peintre pour dissoudre les vernis; à l'anatomiste pour conserver les animaux après leur dissection; au parfumeur pour fabriquer une foule de liquides,

comme l'eau de Cologne, etc.; au liquoriste pour conserver les fruits, etc. C'est un bon combustible. Enfin, il est la base des liqueurs de table : on appelle *cognac* le produit de la distillation du vin, *rhum* l'eau-de-vie retirée des mélasses provenant du raffinage du sucre, *taffia* celle qu'on extrait des mélasses. Les céréales fournissent l'eau-de-vie de *grain*, les cerises donnent le *kirsch*, le riz sert à faire le *rack*, etc.

1062. **Propriétés de l'alcool.** — C'est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une saveur brûlante et d'une odeur aromatique très-faible. Sa densité est de 0,7945 à 15°. On n'est pas parvenu à le solidifier, de là son emploi dans les thermomètres pour les basses températures. Il bout à 78°,41; la densité de sa vapeur est 1,60.

Il dissout parfaitement l'eau, l'éther, les alcalis, la plupart des corps organiques, et notamment les résines, les éthers et les huiles; on peut dire que c'est après l'eau le dissolvant le plus usité.

Il coagule le sang; injecté dans les veines, il produit instantanément la mort.

1063. **Action de l'oxygène.** — A la température ordinaire, l'alcool reste indéfiniment sans s'altérer à l'air. Si l'on en approche un corps enflammé, il brûle avec une flamme faible en donnant de l'acide carbonique,

$$C^4H^6O^2 + O^{12} = 6HO + 4CO^2.$$

Les corps très-oxydants déterminent aussi l'inflammation de l'alcool. Si l'on jette un peu de ce liquide dans un vase contenant de l'acide chromique anhydre, l'alcool prend feu subitement. Il s'exhale, au moment où cette combustion se déclare, une odeur particulière, due à la formation de produits de combustion intermédiaires, produits qu'on obtient en plus grande abondance quand on fait intervenir des agents moins énergiques, tels que le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, le chlore, l'acide nitrique étendu.

Ces composés se forment encore lorsqu'on soumet l'alcool à l'influence du noir de platine ou à celle d'un ferment particulier (*mycoderma aceti*). Cette dernière action est celle sur

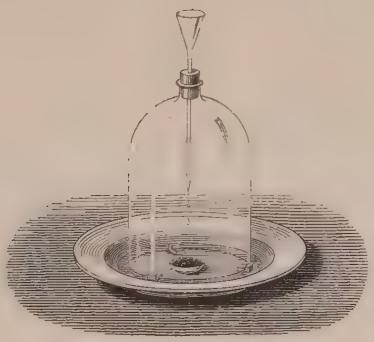
laquelle repose la fabrication du vinaigre par l'alcool et les boissons fermentées.

Ces produits sont principalement l'aldéhyde et l'acide acétique. On a :

$$C^4H^6O^2 + O^2 = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{aldéhyde,}} + 2HO,$$

$$C^4H^6O^2 + O^4 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{acide acétique.}} + 4HO.$$

Dans l'expérience de la lampe sans flamme il se dégage une odeur vive, qui est due à la formation de ces matières. Leur production est beaucoup plus abondante quand on substitue le noir de platine au platine laminé (*fig.* 357). On place quelques



(Fig. 357.)

grammes de ce métal divisé dans une petite capsule reposant au milieu d'une assiette. On recouvre le tout d'une cloche, de façon que l'air puisse pénétrer entre l'assiette et les parois de la cloche, et l'on fait tomber de l'alcool goutte à goutte sur le platine par un tube à entonnoir, et effilé. La température s'élève, des fumées blanches apparaissent, et le platine peut même devenir incandescent.

Action du chlore, du brome. — La réaction est analogue. Considérons le chlore. On obtient d'abord de l'aldéhyde,

$$C^4H^6O^2 + 2Cl = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyd.}} + 2HCl.$$

Il se forme ensuite des produits de substitution de l'aldéhyde, dont le plus important est le *chloral*, $C^4(HCl^3)O^2$.

Action du potassium et du sodium. — L'union a lieu avec incandescence : il se produit de l'éthylate de potasse et de soude, corps nommés quelquefois alcool potassé ou alcool sodé. Leurs formules sont $C^4(H^5K)O^2$ et $C^4(H^5Na)O^2$.

Action de l'eau. — L'alcool anhydre se combine à l'eau avec dégagement de chaleur; le mélange s'accompagne d'une contraction, des bulles d'air se dégagent. Si l'on remplace l'eau liquide par de la glace en poudre fine, sa fusion et sa dissolution sont tellement rapides que la température s'abaisse au-dessous de — 30°.

Action des alcalis. — L'alcool n'est pas attaqué par une solution aqueuse de potasse, mais les solutions *alcooliques* de potasse noircissent.

Lorsqu'on fait tomber de l'alcool dans de la potasse fondue, on obtient de l'acétate alcalin,

$$C^4H^6O^2 + KO,HO = KO,C^4H^3O^3 + H^4.$$

Action du chlorure de chaux. — Il se forme divers produits. Le plus important, et le plus abondant est le chloroforme (1081).

ACTION DES ACIDES.

1064. 1° **Hydracides.** — L'hydrogène de l'acide s'empare de l'oxygène de l'alcool pour former de l'eau, et l'on obtient un produit qu'on appelle un *éther simple*. Exemple : l'acide chlorhydrique donne l'éther chlorhydrique,

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + HCl = \underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Éther chlorhydrique.}} + 2HO.$$

1065. 2° **Oxacides.** 1° *Acide monobasique.* — Il se produit, comme dans le cas précédent, deux équivalents d'eau et un éther, qu'on désigne par le nom général d'*éther composé.*

Exemple : l'acide acétique fournit l'éther acétique,

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^4H^3O^3HO}_{\text{Acide acétique.}} = 2HO + \underbrace{C^4H^5O, C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique.}}.$$

Lorsque l'acide a peu d'énergie, l'éthérification est difficile. On aide à sa formation en ajoutant au mélange un acide fort, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

Un acide monobasique ne fournit qu'un seul éther, de même qu'il ne produit avec chaque base qu'un seul sel.

2° *Acide polybasique.* — De même que ces acides donnent plusieurs sels, ils pourront fournir plusieurs *éthers composés* par la substitution complète ou partielle de la molécule C^4H^5O à la molécule HO. Soit l'acide oxalique, C^4O^6, 2HO, qui est bibasique : il produira deux composés : 1° l'éther composé ordinaire, dit *neutre*,

$$2\,(C^4H^6O^2) + C^4O^6, 2HO = 2\,\underbrace{(C^4H^5O), C^4O^6}_{\text{Éther oxalique.}} + 4HO,$$

et 2° un autre éther qui prend le nom d'*acide vinique.*

$$C^4H^6O^2 + C^4O^6, 2HO = (C^4H^5O\,HO), C^4O^6 + 2HO.$$

Il est clair que si l'acide est tribasique comme l'acide phosphorique ordinaire, $Ph\,O^5\,3HO$, il pourra donner trois éthers.

1066. **Théorie de l'éthyle.** — Ces phénomènes rappellent donc ceux qui se passent dans la formation des sels minéraux, et nous allons montrer que l'analogie est complète si l'on admet dans l'alcool l'existence d'un *radical composé* (C^4H^5) jouant le rôle d'un corps simple métallique, comme le cyanogène C^2Az joue le rôle d'un corps simple non métallique.

On n'a pas isolé le radical C^4H^5, qu'on nomme l'éthyle ; aussi cette manière d'envisager les éthers est-elle une théorie.

Comparons le potassium à l'éthyle. On a :

La potasse,	$(K)O\,HO$....	L'alcool (Hydrate d'oxyde d'éthyle),	$(C^4H^5)O,\,HO$.
Le chlorure de potassium,	$(K)Cl$.....	Le chlorure d'éthyle (Éther chlorhydrique),	$(C^4H^5)\,Cl$.
L'acétate de potasse,	$(K)O,\,C^4H^3O^3$	L'acétate d'éthyle (Éther acétique),	$(C^4H^5)\,O,\,C^4H^3O^3$
Les oxalates de potasse,	$(2K)O,\,C^4O^6$. $(K)O\,HO,C^4O^6$	Les oxalates d'éthyle,	$2\,(C^4H^5)O,\,C^4O^6$, $(C^4H^5)OHO,C^4O^6$

De même que l'iodure de potassium réagit sur l'acétate d'argent, ce sel attaque l'acétate d'éthyle, et la réaction est tout à fait parallèle :

$$(K)\,I + Ag\,O,\,C^4H^3O^3 = Ag\,I + (K)\,O,\,C^4H^3O^3$$
$$(C^4H^5)\,I + Ag\,O,\,C^4H^3O^3 = Ag\,I + (C^4H^5)\,O,\,C^4H^3O^3.$$

Seulement la dernière réaction ne se produit pas avec la même facilité que la première ; il faut chauffer les produits à une haute température dans des tubes scellés à la lampe.

C'est M. Dumas qui émit le premier l'idée que les éthers étaient assimilables aux sels ; la théorie précédente, dite théorie de *l'éthyle*, est due à M. Liebig.

L'assimilation se poursuit plus loin encore. L'oxyde $(C^4H^5)O$ existe comme l'oxyde $(K)O$; ce corps très-important est l'*éther simple*, nommé souvent l'éther *sulfurique*, parce qu'il s'obtient au moyen de l'acide sulfurique.

ETHER.

$$C^4H^5O = 37 = 462{,}5 = 2 \text{ vol. vap}$$

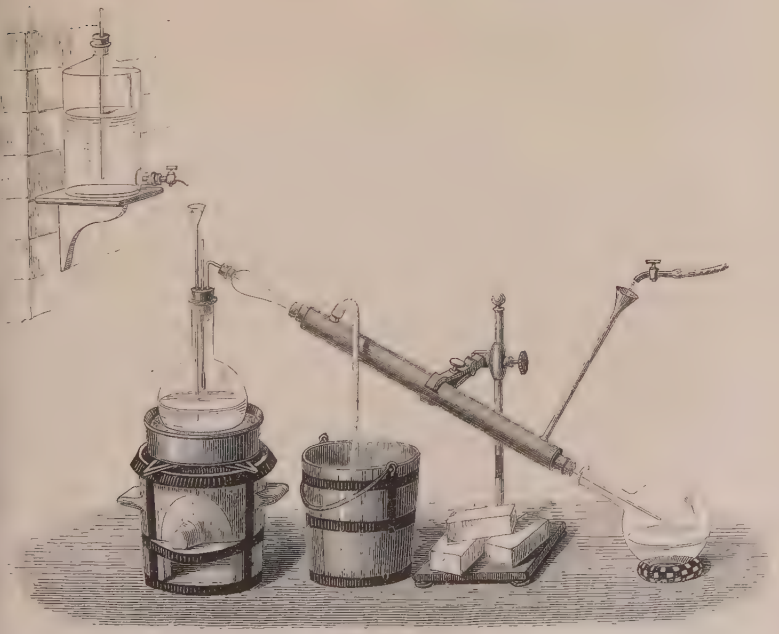
1067. **Action de l'acide sulfurique sur l'alcool. Acide sulfovinique. Synthèse de l'alcool.** — On obtient suivant les circonstances trois réactions bien distinctes : à froid il se produit de l'acide sulfovinique, à 140° de l'éther, et enfin au-dessus de 160° du bicarbure d'hydrogène.

Acide sulfovinique. — Comme l'acide sulfurique est un acide bibasique, il est susceptible de fournir un acide vinique, $C^4H^5OHO,2SO^3$ (1066). Pour l'obtenir on verse 2 parties d'acide sulfurique dans 1 partie d'alcool à 85°, avec assez de

lenteur pour que la température ne s'élève pas au-dessus de 70°, puis on sature la liqueur par du carbonate de baryte lorsque le mélange est revenu à la température ordinaire. Il en résulte du sulfovinate de baryte soluble, $C^4 H^5 O BaO, 2 S O^3$, et du sulfate de baryte insoluble, qu'on sépare par le filtre. On verse goutte à goutte de l'acide sulfurique dans la liqueur filtrée tant qu'il se forme un précipité de sulfate de baryte; on filtre de nouveau, et l'on évapore sous le récipient de la machine pneumatique.

Ce corps est l'intermédiaire dont s'est servi M. Berthelot pour faire la synthèse de l'alcool au moyen du bicarbure d'hydrogène (599 bis).

1068. **Préparation de l'éther.** — On le produit en chauffant au bain de sable dans un grand ballon un mélange de 7 parties d'alcool à 85° et de 10 parties d'acide sulfurique (*fig.* 358). Le



(Fig. 358.)

bouchon de ce ballon porte trois ouvertures, ce qui permet d'y placer trois tubes. Deux plongent dans le liquide; l'un est un thermomètre, le second porte un entonnoir dans lequel tombe de l'alcool placé dans un flacon; le troisième s'adapte à une allonge fixée à un refrigérant dans lequel l'éther produit passe à l'état liquide. On fait arriver de l'alcool jusqu'à ce que le poids d'éther produit soit de 35 à 40 fois plus grand que celui de l'acide sulfurique, et l'on se guide sur la colonne thermométrique pour régler l'introduction de cet alcool : la température doit osciller entre 136° et 140°

Il se condense dans le récipient un mélange d'éther, d'alcool et d'eau. On l'agite avec de la potasse; il se forme deux couches : celle qui est au fond est une solution de potasse dans l'alcool et dans l'eau, et la couche supérieure est de l'éther; on sépare celui-ci, on le lave, on le sèche sur du chlorure de calcium anhydre, et on le distille au bain-marie.

1069. **Théorie de cette préparation.** — On avait supposé dans l'origine que l'acide sulfurique, étant un corps très-avide d'eau, déshydratait l'alcool,

$$C^4H^6O^2 + SO^3HO = C^4H^5O + SO^3\,2HO.$$

Mais cette explication est inadmissible, parce qu'avec une petite quantité d'acide sulfurique on peut éthérifier des poids très-considérables d'alcool, et que l'eau séparée ne s'unit pas à l'acide sulfurique, mais distille en grande partie dans le récipient.

On admet aujourd'hui, d'après M. Williamson, qu'il se forme d'abord de l'acide sulfovinique, et que l'éther provient de la destruction de cet acide par l'excès d'alcool :

$$\left.\begin{array}{l} C^4H^6O^2 + 2\,(SO^3HO) = \underbrace{C^4H^5OHO,2SO^3}_{\text{Acide sulfovinique.}} + 2\,HO \\ \\ \underbrace{C^4H^5OHO,2SO^3}_{\text{Acide sulfovinique.}} + C^4H^6O^2 = \underbrace{\left\{\begin{array}{l} C^4H^5O \\ C^4H^5O \end{array}\right.}_{\text{Ether.}} + 2\,(SO^3HO). \end{array}\right.$$

Puisque l'acide sulfurique est sans cesse régénéré, on comprend alors qu'une dose initiale de cet acide puisse servir

d'une façon indéfinie, théoriquement au moins.

Deux circonstances viennent à l'appui de cette théorie.

1° On avait adopté tout naturellement pour l'éther la formule $C^4 H^5 O$, parce qu'on supposait qu'il était le résultat de la déshydratation de l'alcool, $C^4 H^6 O^2$. Or cette formule offre une anomalie singulière : elle correspond à 2 volumes de vapeur, tandis que les formules de l'alcool, des éthers simples et composés, représentent 4 volumes de vapeur. Donc, en admettant l'hypothèse de M. Williamson on fait rentrer l'éther dans la loi commune; car cette théorie conduit à doubler la formule de l'éther, et alors cette formule correspond à 4 volumes.

2° Si l'on fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'alcool sodé on obtient de l'éther :

$$C^4 H^5 I + \left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 = K I + C^8 H^{10} O^2.$$

On ne peut pas objecter que dans cette réaction il se forme simplement deux équivalents du corps $C^4 H^5 O$; car si l'on remplace l'iodure d'éthyle, $C^4 H^5 I$, par un iodure tout à fait analogue, l'iodure de méthyle, $C^2 H^3 I$, il se forme un composé analogue à l'éther, dont la formule est $C^6 H^8 O^2$ et qui n'a pu se produire que d'après l'égalité suivante :

$$C^2 H^3 I + C^4 H^5 K O^2 = K I + C^6 H^8 O^2.$$

Puisque dans cette réaction, tout à fait semblable à la précédente, on obtient un produit unique, $C^6 H^8 O^2$, et non pas les deux composés $C^4 H^5 O$ et $C^2 H^3 O$, il est évident que dans la première il se forme le corps $C^8 H^{10} O^2$, et non pas deux équivalents du composé $C^4 H^5 O$.

1070. **Propriétés de l'éther.** — Ce corps est un liquide neutre, incolore, doué d'une odeur forte et caractéristique, d'une saveur brûlante et d'une très-grande fluidité. Sa densité est de 0,73 à 0°. Il se congèle à — 31°. Il bout à 35°,5; la densité de sa vapeur est 2,56.

L'éther dissout le brome, l'iode, le phosphore, l'alcool, les essences, les résines, les corps gras, et un grand nombre de corps organiques divers.

L'eau n'en dissout que le neuvième de son volume. Quand on verse de l'eau sur l'éther, les deux liquides ne se mélangent pas, et l'éther forme une couche à la surface de l'eau.

Il est très-inflammable, et il brûle avec une flamme éclairante et même un peu fuligineuse. Il forme avec l'air des mélanges explosifs très-dangereux. On ne doit jamais laisser un flacon d'éther débouché, car ce liquide se vaporise abondamment, et comme sa vapeur est très-dense, elle se déverse à la partie inférieure de l'appartement, c'est-à-dire dans la partie où il peut se trouver un foyer allumé; le feu prend à la vapeur et remonte au flacon. Quand un accident de cette nature arrive, il faut se garder de jeter de l'eau dans le flacon, car l'eau se précipitant au fond de l'éther, celui-ci ne s'éteindrait pas, mais se répandrait tout enflammé hors du vase. Dans ce cas, et surtout si le flacon est petit, le mieux est de le couvrir de son bouchon; l'inflammation s'arrêtera bientôt, faute d'air.

La respiration d'un mélange d'éther et d'air produit l'insensibilité comme le chloroforme, et on l'emploie encore quelquefois comme anesthésique dans les opérations chirurgicales.

Le chlore attaque l'éther, et fournit des produits de substitution du chlore à l'hydrogène.

L'acide sulfurique dissout l'éther, et donne de l'acide sulfovinique.

Emplois. — L'éther sert en médecine comme anesthésique, dans les laboratoires comme agent de dissolution.

ÉTHERS SIMPLES.

1071. **Chlorure d'éthyle** ou **Éther chlorhydrique,** C^4H^5Cl = 4 vol. — C'est à la température de 15° un gaz incolore; sa densité de vapeur est 2,22. Il se condense à 11° en un liquide très-mobile, doué d'une odeur agréable. Il se décompose au rouge en volumes égaux d'hydrogène bicarboné et de chlore; il brûle avec une flamme fuligineuse et verte sur les bords.

Il fournit avec le chlore une série régulière de produits

de substitution isomères et non identiques avec ceux que donne l'hydrogène bicarboné (598). Leurs formules sont :

$$C^4H^4Cl^2 \text{ — } C^4H^3Cl^3 \text{ — } C^4H^2Cl^4 \text{ — } C^4HCl^5 \text{ — } C^4Cl^6.$$

Le chlore est masqué dans l'éther chlorhydrique et dans tous ses dérivés, car leurs dissolutions dans l'eau et dans l'alcool ne précipitent pas par le nitrate d'argent.

L'éther chlorhydrique, au contact des solutions alcooliques de potasse ou de soude, donne de l'alcool et du chlorure alcalin.

Il réagit sur les dissolutions des sulfures alcalins comme le ferait un chlorure ordinaire; on utilise cette réaction pour préparer le sulfure d'éthyle, et le mercaptan (sulfhydrate de sulfure d'éthyle),

$$\left\{\begin{array}{l} KS + C^4H^5Cl = KCl + \underbrace{C^4H^5S}_{\text{sulfure d'éthyle.}}, \\ KS, HS + C^4H^5Cl = KCl + \underbrace{C^4H^6S^2}_{\text{mercaptan.}} \end{array}\right.$$

Ces deux éthers sont des liquides doués d'une odeur infecte.

Pour préparer l'éther chlorhydrique, on plonge dans l'eau froide un flacon renfermant de l'alcool concentré, et on sature ce liquide par du gaz acide chlorhydrique, en renouvelant l'eau du réfrigérant de temps à autre, car il se dégage beaucoup de chaleur. Quand l'acide chlorhydrique ne s'absorbe plus on laisse refroidir, puis au bout d'un jour ou deux on distille cette solution. La cornue où on la place communique d'abord avec un flacon renfermant de l'eau pour arrêter l'acide entraîné, puis avec un second vase contenant de l'acide sulfurique pour dessécher le gaz, enfin avec un tube refroidi par un mélange de glace et de sel, où la condensation de l'éther s'opère.

1072. **Iodure d'éthyle,** $C^4H^5I = 4$ vol. — C'est un liquide incolore, d'odeur éthérée, bouillant à 72°. La densité de sa vapeur est de 5,47. Il brûle difficilement. Il est peu stable, car il se colore à la lumière. Le chlore le décompose pour donner de l'iode et du chlorure d'éthyle. On peut dire que l'iodure d'é-

thyle est un des corps qui rendent le plus de services aux chimistes qui travaillent les composés organiques.

1073. **Radicaux organométalliques.** — Lorsqu'on chauffe vers 140°, dans des tubes scellés à la lampe, du zinc en limaille et de l'iodure d'éthyle bien desséchés, il se forme de l'iodure de zinc et un liquide incolore bouillant à 118°, nommé le *zinc-éthyle* parce que sa formule est $C^4 H^5 Zn$.

Pour séparer ce corps il faut distiller le produit de l'opération dans un courant d'acide carbonique, car le zinc-éthyle est spontanément inflammable. Si dans cette préparation on n'emploie pas des matières parfaitement sèches, la plupart des tubes éclatent parce qu'en présence de l'eau le zinc-éthyle se décompose en oxyde de zinc et en un carbure d'hydrogène gazeux, $C^4 H^6$. Cette belle découverte, due à M. Frankland, a été suivie de celle d'une foule d'autres.

Le sodium décompose le zinc-éthyle et se change en sodium-éthyle, qui est inflammable. Les chlorures de phosphore et d'arsenic sont attaqués par le zinc-éthyle, et ces réactions ont amené dans les mains de MM. Cahours et Hofmann la découverte de corps très-intéressants, obtenus d'après les égalités suivantes :

$$Ph\,Cl^3 + 3\,(C^4 H^5 Zn) = 3\,(Zn\,Cl) + Ph\,(C^4 H^5)^3.$$
$$As\,Cl^3 + 3\,(C^4 H^5 Zn) = 3\,(Zn\,Cl) + As\,(C^4 H^5)^3.$$

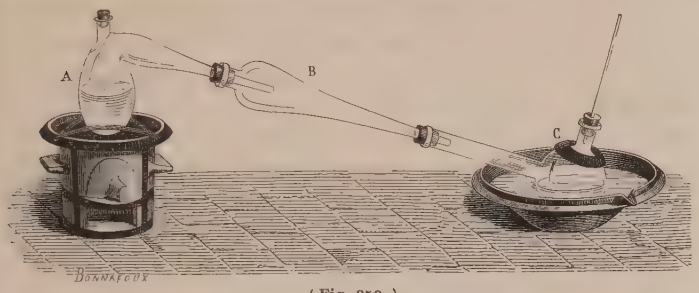
L'iodure d'éthyle réagit sur la plupart des métaux. L'étain est un de ceux qui s'attaquent le mieux (MM. Cahours et Riche) ; il fournit plusieurs radicaux organométalliques (*stannéthyles*) qui forment des oxydes puis des sels, comme le font les métaux véritables.

Nous verrons plus loin tout le parti que M. Hofmann a tiré de l'action de l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque.

L'iodure d'éthyle précipite l'azotate d'argent dissous dans l'alcool (M. Wurtz) ; il se comporte donc comme les iodures métalliques.

Pour préparer l'iodure d'éthyle, on introduit d'abord dans une cornue 120 grammes d'alcool absolu et 30 grammes de phosphore amorphe, puis on y ajoute en deux ou trois fois 100

grammes d'iode (*fig.* 359). On distille rapidement ce mélange, tant que le liquide distillé précipite par l'eau (M. Personne).



(Fig. 359.)

On lave avec de l'eau alcalisée le produit de la distillation, on le dessèche sur du chlorure de calcium, et enfin on le rectifie au bain-marie. Ces doses donnent environ 120 grammes d'éther.

ÉTHERS COMPOSÉS.

1074. Ils sont en général liquides, solubles dans l'alcool, et extrêmement peu solubles dans l'eau. Il y en a autant que d'acides.

L'eau les décompose à la longue, et régénère l'alcool et l'acide. La présence des alcalis accélère cette réaction. Exemple, l'éther acétique;

$$KOHO + C^4H^5O, C^4H^3O^3 = C^4H^6O^2 + KO, C^4H^3O^3.$$

L'ammoniaque ne se comporte pas de la même façon; elle fournit de l'alcool, et un corps nommé *amide*, qui diffère du sel ammoniacal correspondant en ce qu'il renferme deux équivalents d'eau de moins que lui. Avec quelques éthers, cette action a lieu dès la température ordinaire. Exemple, l'éther oxalique :

$$2(C^4H^5O), C^4O^6 + 2(AzH^3) = 2(C^4H^6O^2) + Az^2H^4C^4O^4.$$

Préparation des éthers. — Lorsque l'acide est énergique, il suffit de le faire réagir à la pression ordinaire sur l'alcool.

Quand l'acide est faible, comme la plupart des acides organiques, l'action est lente ; on fait intervenir alors un acide puissant (l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique). L'éthérification des acides les plus faibles a lieu si, au lieu d'opérer à la pression ordinaire, on chauffe l'alcool avec l'acide dans des tubes scellés, à des températures voisines de 150° ou 200° (M. Berthelot).

Enfin, tous les acides s'éthérifient quand on chauffe de l'iodure d'éthyle, dans des tubes scellés, avec le sel d'argent de ces acides (M. Wurtz).

1075. **Acétate d'éthyle ou éther acétique,** $C^4H^5O, C^4H^3O^3 =$ 4 vol. — C'est un liquide incolore, d'une odeur douce, dont la densité est 0,89. Il bout à 74° ; la densité de sa vapeur est 3,067. L'eau en dissout un septième de son volume. Il est soluble en toutes proportions dans l'acool et dans l'éther ; il dissout les résines et généralement les produits solubles dans l'éther ordinaire.

L'eau le détruit à la longue, la potasse avec rapidité :

$$\underbrace{C^4H^5O, C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique.}} + KO, HO = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{KO, C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}}$$

Il ne donne l'acétamide que par un contact prolongé avec l'ammoniaque. Il fournit sous l'influence du chlore une série régulière de produits de substitution (M. Leblanc).

Pour le préparer on distille dans l'appareil distillatoire ordinaire un mélange de 6 parties d'alcool à 85°, de 4 parties d'acide acétique cristallisable, et de 1 partie d'acide sulfurique concentré. Le produit obtenu est traité par un peu d'eau contenant du carbonate de soude pour saturer l'acide libre, et rectifié au bain-marie sur du chlorure de calcium.

1076. **Oxalate d'éthyle,** $2\,(C^4H^5O), C^4O^6$. — C'est un liquide incolore, huileux, dont la densité est 1,093. Il bout à 184°. L'eau et à plus forte raison les alcalis le décomposent rapidement. Quand on l'agite avec de l'ammoniaque dissoute dans l'eau il se forme immédiatement une poudre blanche qui est

l'*oxamide*. Cet amide est le premier qu'on ait isolé. L'honneur de cette découverte, qui en amena une foule d'autres, revient à M. Dumas qui obtint en 1830 l'oxamide par la distillation de l'oxalate d'ammoniaque.

Si l'on mélange une solution alcoolique d'ammoniaque avec un excès d'éther oxalique et qu'on évapore, on obtient l'éther d'un acide appelé l'acide *oxamique*, qui est l'amide du bioxalate d'ammoniaque :

$$\underbrace{2\,(C^4H^5O)\,C^4O^6}_{\text{Bioxalate d'ammoniaque.}} + AzH^3 = C^4H^6O^2 + \underbrace{C^4H^5O, C^4H^2O^3Az.}_{\text{Éther oxamique.}}$$

$$\text{Acide oxamique} = C^2O^2AzH^2, C^2O^3.$$

Pour préparer l'éther oxalique on distille rapidement un mélange de 4 parties d'alcool à 90° ; et de 4 parties de sel d'oseille, auquel on ajoute peu à peu 5 parties d'acide sulfurique concentré. On lave le produit de la distillation avec de l'eau, qui dissout l'alcool et l'acide entraînés, et qui précipite l'éther sous forme d'un liquide plus lourd que l'eau. On sépare l'éther, on le dessèche sur du chlorure de calcium anhydre, et on recueille ce qui distille aux environs de 184°.

1077 *bis*. **Cyanate d'éthyle,** C^4H^5O, CyO. — C'est un liquide bouillant à 60°, dont la vapeur excite le larmoiement au plus haut degré. Il a des allures particulières, et il est devenu, entre les mains de M. Wurtz, le point de départ de deux belles découvertes, celle des *ammoniaques composées* et celle des *urées composées*. Cet éther, en présence de la potasse, se comporte comme l'acide cyanique : celui-ci donne de l'ammoniaque, l'éther cyanique fournit de l'ammoniaque dans laquelle un équivalent d'hydrogène a été remplacé par de l'éthyle,

$$\underbrace{C^2AzO, HO}_{\text{Acide cyanique.}} + 2\,(KO, HO) = 2\,(KO, CO^2) + AzH^3,$$

$$\underbrace{C^2AzO, C^4H^5O}_{\text{Éther cyanique.}} + 2\,(KO, HO) = 2\,(KO, CO^2) + \underbrace{AzH^2(C^4H^5).}_{\text{Éthylammoniaque ou éthylamine.}}$$

L'éther cyanique se comporte encore avec l'ammoniaque comme l'acide cyanique :

$$\underbrace{C^2AzO,HO}_{\text{Acide cyanique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^2O^2Az^2H^4}_{\text{Urée.}}.$$

$$\underbrace{C^2AzO,C^4H^5O}_{\text{Éther cyanique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^2O^2Az^2H^3(C^4H^5)}_{\text{Éthyl-urée.}}.$$

Action de l'eau. — Lorsqu'on met l'éther cyanique en présence de l'eau, il se dédouble en une urée plus composée que la précédente, la *diéthylurée*,

$$2(C^4H^5O,C^2AzO)+2HO=2CO^2+\underbrace{C^2O^2Az^2H^2(C^4H^5)^2 \text{ ou } C^{10}H^{12}O^2Az^2}_{\text{Diéthylurée.}}.$$

Lorsqu'on distille au bain d'huile un mélange d'une partie de cyanate de potasse et de deux parties de sulfovinate de potasse, on obtient un liquide très-irritant qui est un mélange d'éther cyanique et d'éther cyanurique. Il suffit de le distiller pour séparer ces deux produits, parce que le point d'ébullition du dernier est très-élevé.

Nous ne ferons que citer l'*éther butyrique*, qui, quoiqu'il renferme un acide infect, possède l'odeur de l'essence d'ananas au point qu'on l'emploie pour parfumer les bonbons.

ALDÉHYDE.

$$C^4H^4O^2 = 44 = 550 = 4 \text{ vol. vap.}$$

1078. L'aldéhyde est un produit d'oxydation de l'alcool (1064), intermédiaire entre ce corps et l'acide acétique, que nous étudierons avec les acides. Il a été découvert par M. Liebig, et il est le type d'une classe nombreuse de composés.

C'est un liquide incolore ; son odeur est suffocante, sa densité est 0,79. Il bout à 21° ; la densité de sa vapeur est 1,53. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il se solidifie dans un tube scellé à la lampe, et il se change alors en diverses modifications isomériques.

Le chlore et le brome donnent avec l'aldéhyde le chloral (1064) et le bromal par substitution.

Le potassium attaque l'aldéhyde, et donne par substitution l'acétylure de potassium,

$$C^4(H^3K)O^2.$$

L'aldéhyde se combine à l'ammoniaque pour donner de beaux cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque,

$$C^4H^3(AzH^4)O^2.$$

L'aldéhyde a une grande tendance à l'oxydation; il se change alors en l'acide acétique. Lorsqu'on verse quelques gouttes d'aldéhyde dans un ballon mouillé, l'eau devient immédiatement acide. Si l'on fait tomber de l'aldéhyde sur de la potasse chauffée, on obtient de l'acétate de potasse,

$$C^4H^4O^2 + KO,HO = KO,C^4H^3O^3 + H^2.$$

Cette disposition à l'oxydation fait de l'aldéhyde un agent réducteur énergique.

Quand on fait tomber quelques gouttes d'aldéhyde ou quelques cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque dans une solution d'azotate d'argent ammoniacale, et qu'on chauffe légèrement, les parois du verre se recouvrent d'un beau miroir d'argent métallique.

Cette propriété, commune aux autres aldéhydes, a été utilisée dans l'origine pour fabriquer les ballons en verre argentés.

L'aldéhyde partage encore avec les autres aldéhydes la propriété de fournir de beaux cristaux avec le bisulfite de soude.

L'hydrogène naissant le change en alcool (M. Wurtz). Cette réaction s'obtient en traitant une solution d'aldéhyde par de l'amalgame de sodium.

Pour préparer l'aldéhyde, on fait agir l'alcool sur un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, ou de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Avec les doses suivantes, données par M. Stœdeler, on obtient d'excellents résultats. On mélange 4 parties d'acide sulfurique étendu du triple de son volume d'eau avec 2 parties d'alcool; quand ce

liquide est froid, on le fait tomber peu à peu dans une grande cornue, entourée de glace et de sel, renfermant 3 parties de bichromate de potasse, puis on enlève le mélange réfrigérant. L'aldéhyde distille, et se condense dans un récipient bien refroidi; on termine l'opération en chauffant légèrement la cornue. L'aldéhyde entraîne toujours de l'eau et de l'alcool; si l'on veut l'obtenir parfaitement pur il faut chauffer légèrement le récipient et recueillir les vapeurs dans un vase bien refroidi.

L'aldéhyde se forme encore lorsqu'on distille de l'acétate de chaux avec du formiate de cette base,

$$CaO, C^4H^3O^3 + CaO, C^2HO^3 = C^4H^4O^2 + 2(CaO, CO^2).$$

Ce moyen de préparation, dû à M. Piria, s'applique aux autres aldéhydes, et a servi à en préparer un grand nombre. On peut le résumer ainsi : l'aldéhyde correspondant à un acide donné obtient en distillant le sel de chaux de cet acide avec du formiate de chaux.

*AUTRES ALCOOLS (1).

1079. L'alcool est donc parfaitement caractérisé : c'est un corps qui donne, par son oxydation, de l'aldéhyde et de l'acide acétique, et qui fournit, en présence des acides, de l'eau et des composés nommés *éthers*.

Il existe toute une classe de composés qui jouissent de ces propriétés : nous les appellerons des *alcools*. Parmi eux il en est qui ne diffèrent de l'alcool ordinaire que par n (C^2H^2); on dit que ces alcools sont ses *homologues*, (en général on nomme corps homologues ceux qui, remplissant les mêmes fonctions, ne diffèrent que par n (C^2H^2); tels sont :

		découvert par
L'alcool méthylique (esprit de bois).	$C^2H^4O^2$. . .	MM. Dumas et Péligot.
— vinique (esprit de vin). . . .	$C^4H^6O^2$. . .	
— propylique.	$C^6H^8O^2$. . .	M. Chancel.

(1) La connaissance de ces matières n'est pas exigée des candidats à l'École forestière et au baccalauréat.

		découvert par
L'alcool butylique.	$C^8 H^{10} O^2$. . .	M. Wurtz.
— amylique.	$C^{10} H^{12} O^2$. .	M. Cahours.
— caproïque	$C^{12} H^{14} O^2$. .	
— caprylique.	$C^{16} H^{18} O^2$. .	M. Bouis
— éthalique.	$C^{32} H^{34} O^2$. .	M. Chevreul.
— cérylique.	$C^{54} H^{56} O^2$. .	
— mélissique.	$C^{60} H^{62} O^2$.	

1080. **Alcool méthylique.** $C^2 H^4 O^2 = 4$ vol. — Ce corps est un produit très-intéressant, qu'on obtient dans la distillation du bois. Il est mêlé à de l'acide acétique et à du goudron; on enlève le premier en le saturant par la craie, et on sépare les goudrons par la distillation. L'esprit de bois passe mêlé à diverses huiles; on l'en débarrasse en l'étendant d'eau, puis en l'agitant avec la moitié de son volume d'huile d'olive; enfin, on le sépare de l'eau en le distillant, recueillant ce qui passe au-dessous de 70°, et en distillant les premières portions à plusieurs reprises sur du chlorure de calcium. Lorsqu'on veut préparer l'alcool méthylique à l'état de pureté parfaite, on traite ce liquide par de l'acide oxalique; il en résulte de l'oxalate de méthyle, qu'on fait cristalliser et qu'on décompose par la potasse.

Il existe un acide, l'acide formique $C^2 H^2 O^4$, qui est à l'alcool méthylique $C^2 H^4 O^2$ ce que l'acide acétique $C^4 H^4 O^4$ est à l'alcool ordinaire $C^4 H^6 O^2$. Il y a de même un chlorure, un acétate de méthyle — $C^2 H^3 Cl$—$C^2 H^3 O$, $C^4 H^3 O^3$, — et en général des éthers simples et composés, qui sont à cet alcool ce que le chlorure, l'acétate d'éthyle et les éthers simples et composés de l'éthyle (1072) sont à l'alcool ordinaire. Nous ne parlerons que d'un dérivé de l'un de ces éthers, qui est le *chloroforme.*

1081. **Chloroforme,** $C^2 H Cl^3 = 4$ vol. — Lorsqu'on soumet le chlorure de méthyle $C^2 H^3 Cl$ à l'action du chlore sous l'influence des rayons solaires, il se forme une série régulière de produits de substitution. Si l'on se borne au remplacement de 2 molécules d'hydrogène, on obtient un liquide qui est le chloroforme.

Ce corps est incolore, doué d'une odeur éthérée, d'une saveur douce. Sa densité est 1,5 environ. Il bout à 61°, et il

s'enflamme difficilement. S'il est pur, il se précipite au fond de l'eau sans la troubler.

La potasse en dissolution alcoolique le change à chaud en chlorure et en formiate alcalin.

Personne n'ignore que ce corps possède les propriétés anesthésiques de l'éther. Comme il n'en offre pas les dangers, on l'a substitué presque universellement à ce dernier lorsqu'on veut détruire la sensibilité chez les personnes qui doivent subir une opération douloureuse.

La consommation du chloroforme est devenue trop considérable pour qu'on puisse le retirer du chlorure de méthyle. On le produit aujourd'hui à très-bon marché, par le procédé suivant, donné par M. Soubeiran, qui a découvert le chloroforme en même temps que M. Liebig.

On délaye

10 kil. de chlorure de chaux ;
et 3 — chaux éteinte,
dans 20 — eau,

on introduit le lait calcaire dans un alambic assez grand pour qu'il n'en soit rempli qu'au tiers ; on ajoute 3 litres d'alcool à 86°, et l'on chauffe. Quand la température atteint 60°, il se produit une réaction tellement vive que si l'on n'enlevait pas le feu, on risquerait de faire déborder le mélange. Bientôt la distillation se ralentit ; on chauffe, et l'on continue tant que la liqueur qui distille possède la saveur sucrée du chloroforme. Elle occupe tout au plus le volume de 3 litres. On les étend d'eau : le chloroforme se précipite au fond sous forme d'un liquide jaunâtre, qu'on lave avec du carbonate de soude, puis avec de l'eau, qu'on dessèche sur du chlorure de calcium et qu'on rectifie au bain-marie.

1082. **Alcool amylique**, $C^{10}H^{12}O^2$. — Ce corps se retire par des distillations fractionnées d'un liquide, vulgairement appelé *l'huile de pommes de terre*, qui est le résidu de la distillation des eaux-de-vie fabriquées avec les pommes de terre, les mélasses, les céréales, etc. M. Cahours, dans un très-beau travail, surtout si l'on se reporte à l'époque où il a été fait, a

montré toutes ses analogies avec l'alcool ordinaire. Nous citerons seulement deux de ses éthers, l'acétate et le valérate d'amyle, qui possèdent, le premier l'odeur de poires, le second l'odeur de pommes, et qui sont employés maintenant pour donner aux liqueurs et aux bonbons l'odeur et la saveur de ces fruits : l'acide valérique est à l'alcool amylique ce que l'acide acétique est à l'alcool ordinaire.

*CONSTITUTION DES ALCOOLS.

1083. Il résulte de l'étude précédente qu'il existe une série régulière d'alcools homologues (1079), dont la formule générale est $C^{2m}H^{2m+2}O^2$. Ils fournissent

des éthers simples $C^{2m}H^{2m+1}R$.
des éthers composés $C^{2m}H^{2m+1}O, A$.
un aldéhyde $C^{2m}H^{2m}O^2$.
un acide, $C^{2m}H^{2m}O^4$
et un carbure d'hydrogène $C^{2m}H^{2m}$.

M. H. Kopp a observé que la température d'ébullition des divers alcools homologues s'élevait *environ* de 18° quand on passait d'un terme au terme renfermant C^2H^2 en plus. Il a fait la même remarque pour les éthers, pour les acides et pour le plus grand nombre des corps de ces séries alcooliques.

M. Berthelot est parvenu à reproduire synthétiquement ces alcools en partant des carbures d'hydrogène, qui sont les composés les plus simples de chacune de ces séries, et l'on sait d'ailleurs que M. Berthelot a réussi à obtenir ces carbures d'hydrogène avec les éléments. Voici le mécanisme de ces synthèses. On chauffe le carbure d'hydrogène $C^{2m}H^{2m}$ avec de l'acide iodhydrique dans un tube scellé ; il en résulte l'iodure $C^{2m}H^{2m+1}I$, qui traité par la potasse fournit l'alcool. Exemple, l'hydrogène bicarboné C^4H^4, on a :

$$\begin{cases} C^4H^4 + HI = C^4H^5I \\ C^4H^5I + KOHO = C^4H^6O^2 + KI. \end{cases}$$

Il existe d'autres composés qui ont les caractères des alcools, mais qui ne sont pas homologues (1079) de l'alcool ordinaire.

Deux d'entre eux sont homologues entre eux. Ce sont :

l'alcool benzoïque $C^{14}H^8O^2$ = 4 vol. découvert par M. Cannizaro.
— cuminique $C^{20}H^{14}O^2$ = 4 vol. —

Un troisième est

l'alcool acrylique $C^6H^6O^2$, découvert par MM. Cahours et Hofmann.

1084. **Théorie des types.** — Nous avons insisté sur ce point que l'alcool est une espèce chimique à laquelle on peut rattacher beaucoup d'autres corps que nous avons nommés *alcools;* qu'à l'acide acétique, à l'aldéhyde vinique, à chaque éther vinique correspondent, dans les autres séries alcooliques, un acide, un aldéhyde, des éthers. Donc, l'alcool et chacun de ses dérivés est un *type* autour duquel viennent se grouper des corps nombreux taillés sur le même modèle, dont le mode de génération est le même, et dont les réactions sont identiques.

Cette idée de réunir les corps analogues autour de celui d'entre eux qui en peint le mieux les caractères généraux, a été émise d'abord par M. Dumas. Depuis cette époque, Gerhardt, chimiste français, qu'une mort prématurée vient d'enlever à la science, reprit cette conception en y joignant les vues de la théorie unitaire, et prouva, dans un mémoire (1) et dans un ouvrage à jamais célèbre, que tous les corps, simples et composés, minéraux et organiques, pouvaient être rapportés à quatre types spéciaux, l'*eau*, l'*acide chlorhydrique* l'*hydrogène* et l'*ammoniaque*. Voici comment s'exprime Gerhardt lui-même :

« En échangeant leur hydrogène contre certains groupes, « ces types donnent naissance aux acides, aux alcools, aux « éthers, aux hydrures, aux radicaux, aux chlorures orga- « niques, aux acétones, aux alcalis. La série formée par « chaque type a ses côtés extrêmes, qu'on peut appeler le « *côté positif* ou le *côté gauche* et le *côté négatif* ou le *côté* « *droit*. Tel groupe organique, en se substituant à l'hydro-

1, *Annales de chimie et de physique*, tome 37, page 285, 3e série.

« gène, placé lui-même au côté positif, produira des com-
« posés placés du même côté ; les groupes *éthyle* C^4H^5, *mé-*
« *thyle* C^2H^3, *amyle* $C^{10}H^{11}$, par exemple, donneront, par
« cette substitution, des alcools semblables à l'eau, des al-
« déhydes ou des radicaux semblables à l'hydrogène, des
« éthers semblables à l'acide chlorhydrique, des alcalis
« semblables à l'ammoniaque.

« Le tableau suivant peut rendre mon idée :

TYPE.	EXTRÉMITÉ GAUCHE, ou positive.	TERMES INTERMÉDIAIRES.	EXTRÉMITÉ DROITE, OU NÉGATIVE.
Eau $\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$ = Alcool. $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ = Éther. $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2 = \left\{\begin{matrix}\text{Éther}\\\text{méthyl-}\\\text{éthyliq.}\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left\{\begin{matrix}\text{Éther}\\\text{acétiq.}\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left\{\begin{matrix}\text{Acide}\\\text{acétiq.}\\\text{hydrat.}\end{matrix}\right.$ $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left\{\begin{matrix}\text{Acide}\\\text{acétiq.}\\\text{anhyd.}\end{matrix}\right.$
Hydrogène $\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Hydrure}\\\text{d'éthyle.}\end{matrix}\right.$ $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}$ = Éthyle.	$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}$ = Acétone.	$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$ = Aldéhyde. $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}$ = Acétyle.
Acide chlorhydrique $\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Éther chlor-}\\\text{hydrique.}\end{matrix}\right.$		$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Chlorure}\\\text{d'acétyle.}\end{matrix}\right.$
Ammoniaq. $Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$	$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Éthy-}\\\text{lamine.}\end{matrix}\right.$ $Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Diéthy-}\\\text{lamine.}\end{matrix}\right.$ $Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Triéthy-}\\\text{lamine.}\end{matrix}\right.$		$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Acéta-}\\\text{mide.}\end{matrix}\right.$

« 1085. Le *type eau*, en échangeant la moitié de son hydro-
« gène pour un groupe hydrocarburé $C^2 H^3$, $C^4 H^5$, etc.,
« donne naissance à un alcool; en échangeant la totalité de
« son hydrogène pour un semblable groupe, il produit l'éther
« correspondant.

« Le même type, en échangeant la moitié de son hydro-
« gène pour un groupe contenant à la fois du carbone, de
« l'hydrogène et de l'oxygène, l'acétyle ($C^4 H^3 O^2$) produit un
« acide monobasique hydraté, semblable à l'acide acétique.
« Dans le cas où la substitution est effectuée par le même
« groupe sur les deux atomes de l'hydrogène de l'eau, le
« produit est l'acide anhydre correspondant.

« 1086. Le *type hydrogène* peut éprouver les mêmes substi-
« tutions que le type eau, et produire autant de combinaisons.

« Les compositions semblables au gaz des marais, et con-
« nues sous le nom d'hydrures, sont évidemment à l'hydro-
« gène ce que les alcools sont à l'eau; les radicaux éthyle et
« méthyle correspondent aux éthers de ces alcools. Les al-
« déhydes sont à l'hydrogène ce que les acides monobasiques
« sont à l'eau : l'acétyle, le benzoïle et les autres radicaux
« oxygénés sont les correspondants des acides anhydres; les
« acétones enfin, comme M. Chancel l'a déjà fait remarquer,
« représentent les éthers des aldéhydes, et sont par consé-
« quent à l'hydrogène ce que les éthers des acides mono-
« basiques sont à l'eau.

« 1087. Le *type acide chlorhydrique* donne naissance, d'une
« part, aux éthers chlorhydriques, c'est-à-dire à des chlo-
« rures semblables au chlorure de potassium, ou aux chlo-
« rures des éléments électro-positifs, lorsque la substitution
« est effectuée par des groupes hydrocarbonés, et d'autre
« part à des chlorures électro-négatifs correspondant aux
« acides monobasiques, comme le chlorure d'acétyle ou le
« chlorure de benzoïle, lorsque la même substitution est ef-
« fectuée par les groupes contenus dans ces acides mono-
« basiques.

« 1088. Le *type ammoniaque* produit les alcalis susceptibles
« de se combiner avec les acides, ou les amides susceptibles

« de se combiner avec les bases, suivant que les substitutions « sur l'hydrogène de l'ammoniaque sont effectuées par les « groupes qui donnent naissance aux bases (alcools, oxydes « organiques), ou par les groupes qui produisent les acides « organiques. Les corps semblables à l'hydrate d'oxyde d'am- « monium sont représentés à l'autre extrémité de la série « par les acides amidés. »

*GLYCOLS, OU ALCOOLS DIATOMIQUES.

1089. Les alcools dont nous venons de parler sont caractérisés par ce fait : 1° qu'ils renferment deux équivalents d'oxygène ; 2° qu'avec chaque hydracide ils donnent un éther simple en perdant HO^2 et en gagnant R le radical de l'acide ; 3° qu'avec chaque oxacide *monobasique* ils fournissent un éther composé dont la formule générale est $C^{2m}\,H^{m+1}O,\,A$; et 4° qu'ils ne donnent jamais *qu'un seul éther* avec ces acides. On nomme ces alcools, en raison de cette dernière circonstance, des alcools *monoatomiques*.

M. Wurtz a, dans ces dernières années, découvert une classe nouvelle de composés organiques qui, possédant tous les caractères des alcools, mais qui formant avec chaque hydracide et avec chaque oxacide monobasique deux éthers différents, sont appelés alcools *biatomiques*. En un mot, ces corps sont aux alcools ordinaires ce que l'acide sulfurique est à l'acide azotique (312).

On connaît déjà quatre alcools diatomiques. Ils sont homologues et ont été découverts par M. Wurtz. Ce sont :

Le glycol ordinaire (correspondant à l'alcool ordinaire)			$C^4\,H^6\,O^4$
Le propylglycol	—	— propylique	$C^6\,H^8\,O^4$
Le butylglycol	—	— butylique	$C^8\,H^{10}\,O^4$
L'amylglycol	—	— amylique	$C^{10}\,H^{12}\,O^4$

GLYCOL ORDINAIRE, $C^4\,H^6\,O^4$ (1).

1090. C'est un corps liquide incolore, doué d'une saveur douce, inodore. Sa densité à 0° est 1,125. Il bout à 197° et la

(1) Le nom de glycol est tiré des deux mots — *glycérine* et *alcool* — parce que le glycol est intermédiaire entre la glycérine et l'alcool ordinaire.

densité de sa vapeur est 2,16. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Son caractère diatomique se peint dans les réactions suivantes :

Action des corps oxydants. — 1° Sous l'influence du noir de platine il se change en acide glycollique. 2° Par l'action de la potasse chauffée à 250° il fournit de l'acide oxalique, comme l'alcool donne de l'acide acétique dans les mêmes circonstances :

$$\text{Glycol,} \begin{cases} C^4H^6O^4 + O^4 = 2\,HO + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycollique.}} \\ C^4H^6O^4 + 2\,(KOHO) = \underbrace{2\,KO, C^4O^6}_{\text{Oxalate de potasse.}} + H^8 \end{cases}$$

$$\text{Alcool, } C^4H^6O^2 + KOHO = KO, C^4H^3O^3 + H^4.$$

Action des hydracides. — Il se combine à 1 ou à 2 équivalents d'acide avec élimination de 2 ou de 4 équivalents d'eau,

$$\text{Glycol,} \begin{cases} \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + HCl = \underbrace{C^4H^5ClO^2}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + 2\,HO, \\ C^4H^6O^4 + 2\,HCl = \underbrace{C^4H^4Cl^2}_{\text{Glycol dichlorhydrique, ou liqueur des Hollandais.}} + 4\,HO. \end{cases}$$

$$\text{Alcool, } C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + 2\,HO.$$

Le glycol monochlorhydrique est un liquide incolore, bouillant à 128°, très-soluble dans l'eau, brûlant avec une flamme bordée de vert. On l'obtient en chauffant pendant quelque temps du glycol saturé d'acide chlorhydrique.

Le glycol dichlorhydrique (liqueur des Hollandais) pourrait à la rigueur s'obtenir en traitant le glycol par le perchlorure de phosphore ; mais on le préparera toujours par l'union directe du chlore et de l'hydrogène bicarboné (598).

Action des oxacides. — Le glycol se combine à 1 ou à 2 équivalents de chaque acide monobasique avec élimination de 2 ou de 4 équivalents d'eau :

$$\text{Glycol,}\begin{cases} C^4H^6O^4 + C^4H^4O^4 = \underbrace{C^4H^5O^3, C^4H^3O^3)}_{\text{Glycol monoacétique.}} + 2\,HO, \\ \qquad\qquad \text{Acide acétique.} \\ C^4H^6O^4 + 2\,(C^4H^4O^4) + \underbrace{C^4H^4O^2, 2\,(C^4H^3O^3)}_{\text{Glycol diacétique.}} + 4\,HO \end{cases}$$

$$\text{Alcool,}\quad C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = \underbrace{C^4H^5O, C^4H^3O^3}_{\text{Acétate d'éthyle.}} + 2\,HO$$

Les éthers composés du glycol, soumis à l'action des bases fortes, régénèrent le glycol de même que les éthers composés de l'alcool reproduisent cet alcool.

$$\text{Glycol}\begin{cases} C^4H^5O^3, C^4H^3O^3 + KOHO = C^4H^6O^4 + KO, C^4H^3O^3 \\ C^4H^4O^2, 2\,(C^4H^3O^3) + 2\,(KOHO) = C^4H^6O^4 + 2\,(KO, C^4H^3O^3). \end{cases}$$

$$\text{Alcool}\quad C^4H^5O, C^4H^3O^3 + KOHO = C^4H^6O^2 + KO, C^4H^3O^3.$$

Action des métaux alcalins. — Il peut se produire deux glycols potassés tandis qu'il n'existe qu'un seul alcool potassé,

$$\text{Glycol,}\begin{cases} {}^4(H^5K)O^4 \\ C^4(H^4K^2)O^4 \end{cases} \qquad \text{Alcool,}\ C^4(H^5K)O^2.$$

1091. **Préparation du glycol.** — On chauffe au bain-marie pendant plusieurs jours une partie de bromure d'éthylène (599) et une partie d'acétate de potasse, dissoutes dans deux parties d'alcool à 85°, après avoir eu soin de fixer au col du ballon un serpentin entouré d'eau froide pour que les vapeurs d'alcool se condensent et retombent dans le ballon. Il se forme du bromure de potassium, et du glycol monoacétique, qu'on sépare par la distillation en recueillant ce qui passe aux environs de 180°.

On chauffe pendant deux heures cet éther avec une solution saturée de baryte. On s'assure au bout de ce temps que la liqueur est restée alcaline ; on sature l'excès de baryte par

un courant d'acide carbonique, on filtre, et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce que l'acétate de baryte commence à cristalliser. On précipite tout ce sel en ajoutant à la liqueur refroidie le double de son volume d'alcool concentré; on filtre, et l'on distille, en mettant à part tout ce qui passe au-dessus de 140°. On rectifie enfin ce produit : tout ce qui distille de 196° à 198° est du glycol pur.

1092. **Oxyde d'éthylène**, $C^4H^4O^2$. — Ce corps est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il bout à 13°,5 et il brûle avec une flamme très-éclairante. Il est isomère et non identique avec l'aldéhyde, il réduit comme lui les sels d'argent. Son caractère le plus saillant est sa basicité; en effet il s'unit directement aux acides pour former les éthers du glycol, et il déplace la magnésie de ses sels. C'est la première base connue qui ne renferme pas d'azote ou un métalloïde de cette famille. Il est susceptible de fixer de l'eau : ainsi un équivalent de cet oxyde se combine à 2 équivalents d'eau pour reproduire le glycol, et 2, 3, 4 équivalents de cet oxyde s'unissent à 2 équivalents d'eau pour former les alcools nommés *diéthylénique*, *triéthylénique*, *tétréthylénique*. Pour préparer l'oxyde d'éthylène, on traite le glycol monochlorhydrique par la potasse :

$$C^4(H^3Cl)O^2 + KOHO = C^4H^4O^2 + 2HO + KCl.$$

*GLYCÉRINE.

$$C^6H^8O^6 = 92 = 1150.$$

1093. La découverte de ce corps a été faite en 1779, par Scheele, qui le désigna par le nom de *principe doux des huiles*. La glycérine est un liquide incolore, doué d'une saveur sucrée, sans odeur, incristallisable. Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'eau, et elle est insoluble dans l'éther. Sa densité est de 1,28 à 15°.

M. Chevreul avait constaté que la glycérine joue dans les corps gras le rôle de l'éther ordinaire dans les éthers composés; mais c'est M. Berthelot qui a découvert sa véritable constitution et qui a établi que c'est un alcool *triatomique*, en montrant

qu'elle fournit trois séries d'éthers avec chaque hydracide et chaque oxacide monobasique. Ce que nous avons dit à propos du glycol nous dispense d'entrer dans de longs détails à ce sujet (1090).

1094. **Action des hydracides.** — La glycérine renferme six équivalents d'oxygène, tandis que le glycol en contient seulement quatre, et l'alcool deux. Comme pour passer de l'alcool à un éther simple il suffit de remplacer HO^2 par le radical de l'hydracide, il est clair qu'avec la glycérine cette substitution sera trois fois possible, et par suite qu'elle pourra donner avec chaque hydracide trois éthers différents, tandis que le glycol n'en peut fournir que deux, et que l'alcool n'en peut produire qu'un seul. Soit l'acide chlorhydrique :

$$\text{Glycérine,} \begin{cases} C^6H^8O^6 + HCl = \underbrace{C^6H^7ClO^5}_{\text{Monochlorhydrine.}} + 2HO \\ C^6H^8O^6 + 2HCl = \underbrace{C^6H^6Cl^2O^2}_{\text{Dichlorhydrine.}} + 4HO, \\ C^6H^8O^6 + 3HCl = \underbrace{C^6H^5Cl^3}_{\text{Trichlorhydrine.}} + 6HO. \end{cases}$$

$$\text{Glycol,} \begin{cases} C^4H^6O^4 + HCl = C^4H^5ClO^2 + 2HO \\ C^4H^6O^4 + 2HCl = C^4H^4Cl^2 + 4HO \end{cases}$$

$$\text{Alcool,}\quad C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + 2HO.$$

La monochlorhydrine et la dichlorhydrine s'obtiennent directement, en traitant la glycérine par l'acide chlorhydrique. La trichlorhydrine se prépare en faisant agir le perchlorure de phosphore sur la dichlorhydrine.

1095. **Éther simple de la glycérine.** — *L'iodhydrine* se prépare en chauffant en vases clos de la glycérine saturée de gaz iodhydrique. Si on fait bouillir l'iodhydrine pendant longtemps avec de la potasse il se forme de l'iodure alcalin, de la glycérine, et le composé

$$C^{12}H^{10}O^6,$$

qui est à la glycérine ce que l'éther simple est à l'alcool.

1096. **Action des oxacides.** — La glycérine se combine à 1, 2, 3 équivalents de chaque acide monobasiqueavec élimination de 2, 4, 6 équivalents d'eau. Soit l'acide acétique :

$$\text{Glycérine,}\begin{cases} C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 = \underbrace{C^6H^7O^5, C^4H^3O^3}_{\text{Monoacétine.}} + 2HO. \\ C^6H^8O^6 + 2(C^4H^4O^4) = \underbrace{C^6H^6O^4, 2(C^4H^3O^3)}_{\text{Diacétine.}} + 4HO, \\ C^6H^8O^6 + 3(C^4H^4O^4) = \underbrace{C^6H^5O^3, 3(C^4H^3O^3)}_{\text{Triacétine.}} + 6HO. \end{cases}$$

$$\text{Glycol,}\begin{cases} C^4H^6O^4 + C^4H^4O^4 = C^4H^5O^3, C^4H^3O^3 + 2HO, \\ C^4H^6O^4 + 2(C^4H^4O^4) = C^4H^4O^2, 2(C^4H^3O^3) + 4HO. \end{cases}$$

$$\text{Alcool,}\quad C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^5O, C^4H^3O^3 + 2HO.$$

Ces composés s'obtiennent directement en chauffant en vases clos la glycérine et l'acide correspondant, employés en proportions convenables. Tous les acides se comportent de la même manière. M. Berthelot est parvenu à reproduire par ce moyen la plupart des corps gras naturels. MM. Pelouze et Gélis avaient formé antérieurement la butyrine.

Tous ces composés traités par la potasse fixent 2, 4 ou 6 équivalents d'eau, et reproduisent leurs générateurs, comme le font les éthers des alcools monoatomiques, et biatomiques. Par conséquent, la glycérine est : 1° un alcool ; 2° un alcool triatomique qui est à l'alcool ordinaire et au glycol ce que l'acide phosphorique ordinaire (451) est à l'acide métaphosphorique et à l'acide pyrophosphorique.

M. Wurtz a réalisé la synthèse de la glycérine par l'emploi du procédé général qu'il a découvert pour la préparation des éthers composés (1075). Au moyen du propylène C^6H^6 on obtient un bromure $C^6H^5Br^3$. Ce corps traité par l'acétate d'argent donne la *triacétine*,

$$C^6H^5Br^3 + 3(AgO, C^4H^3O^3) = 3(AgBr) + \underbrace{C^6H^5O^3, 3(C^4H^3O^3)}_{\text{Triacétine.}}.$$

Cet éther, soumis à l'action de l'eau de baryte, a donné la glycérine,

$$C^6H^5O^3, 3(C^4H^3O^3) + 3(BaO\,HO) = \underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} + 3(BaO, C^4H^3O^3).$$

La glycérine s'oxyde en présence de l'acide azotique, et donne de l'acide glycérique, qui est à la glycérine ce que l'acide acétique est à l'alcool,

$$C^6H^8O^6 + O^4 = \underbrace{C^6H^6O^8}_{\text{Acide glycérique.}} + 2HO$$

Distillée avec de l'acide phosphorique ou de l'acide sulfurique, elle fournit un liquide nommé *acroléine*, qui pique fortement les yeux.

1097. **Préparation de la glycérine.** — On obtient ce corps dans les pharmacies quand on prépare l'emplâtre simple, et dans les arts lorsqu'on fabrique les savons et les bougies stéariques. On le retire aujourd'hui des eaux qui servent à la saponification du suif par la chaux dans cette dernière fabrication.

On évapore ces eaux à consistance sirupeuse, en ayant soin vers la fin de ne pas chauffer au-dessus de 130°. Le résidu est dissous dans le quadruple de son poids d'alcool et abandonné au repos. On décante la partie liquide, et on en sépare l'alcool par distillation ; il reste un liquide brun, qu'on met en macération avec de l'oxyde de plomb en poudre. On filtre la liqueur, et on la traite par l'hydrogène sulfuré pour séparer le plomb à l'état de sulfure ; il en résulte un liquide jaune, qu'on décolore au noir animal et qu'on évapore ensuite dans le vide.

* CONSTITUTION RÉSUMÉE DES ALCOOLS ET DE LEURS DÉRIVÉS.

1098 La théorie unitaire (25. 3101084.) de Gerhardt montre avec la plus grande simplicité les rapports qui existent entre

les alcools, les éthers et les acides correspondants, c'est-à-dire entre tous les dérivés alcooliques qui appartiennent au type de l'eau. On pourra, en se guidant sur le tableau (1084), faire sans aucune difficulté le même résumé pour les dérivés alcooliques qui appartiennent aux trois autres types.

1° *Alcool ordinaire.* — L'alcool et ses dérivés, appartenant au type eau, peuvent être considérés comme produits par deux molécules d'eau dans lesquelles la totalité ou une partie de l'hydrogène est remplacée par des radicaux :

$$\text{Eau} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}^2 \textit{ type},$$

$$\text{Alcool} \left\{ \begin{matrix} (\text{C}^4\text{H}^5) \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}^2, \qquad \text{Acide acétique} \left\{ \begin{matrix} (\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2) \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}^2$$

$$\text{Éther acétique} \left\{ \begin{matrix} (\text{C}^4\text{H}^5) \\ (\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2) \end{matrix} \right\} \text{O}^2,$$

$$\text{Ether ordinaire} \left\{ \begin{matrix} (\text{C}^4\text{H}^5) \\ (\text{C}^4\text{H}^5) \end{matrix} \right\} \text{O}^2, \qquad \text{Acide acétique anhydre} \left\{ \begin{matrix} (\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2) \\ (\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2) \end{matrix} \right\} \text{O}^2.$$

On dit que les radicaux (C^4H^5) — $(\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2)$ sont monoatomiques parce qu'ils se substituent à 1 équivalent d'hydrogène (671).

2° *Glycol.* Le glycol et ses dérivés, appartenant au type eau, peuvent être considérés comme produits par quatre molécules d'eau dans lesquelles la totalité ou une partie de l'hydrogène est remplacée par des radicaux :

$$\text{Eau} \left\{ \begin{matrix} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^4 \textit{ type},$$

$$\text{Glycol} \left\{ \begin{matrix} (\text{C}^4\text{H}^4)'' \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^4 \text{ Glycol monoacétique}, \left\{ \begin{matrix} (\text{C}^4\text{H}^4)' \\ \text{H} \\ (\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2) \end{matrix} \right\} \text{O}^4 \text{ Glycol diacétique} \left\{ \begin{matrix} \text{C}^4\text{H}^4)'' \\ \\ 2(\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2) \end{matrix} \right\} \text{O}^4$$

On dit que l'éthylène (C^4H^4) est diatomique parce qu'il se substitue à deux équivalents d'hydrogène (671).

3° *Glycérine.* La glycérine et ses dérivés, appartenant au type eau, peuvent être considérés comme produits par six molé-

cules d'eau, dans lesquelles la totalité ou une partie de l'hydrogène est remplacée par des radicaux :

$$\text{Eau} \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^6 \textit{ type},$$

$$\text{Glycérine.} \left\{ \begin{matrix} (C^6H^5)''' \\ H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} O^6, \quad \text{Monoacétine.} \left\{ \begin{matrix} (C^6H^5)''' \\ H \\ H \\ (C^4H^3O^2) \end{matrix} \right\} O^6, \quad \text{Diacétine.} \left\{ \begin{matrix} (C^6H^5)''' \\ H \\ (C^4H^3O^2) \\ (C^4H^3O^2) \end{matrix} \right\} O^3 \quad \text{Triacétine.} \left\{ \begin{matrix} (C^6H^5)''' \\ (C^4H^3O^2) \\ (C^4H^3O^2) \\ (C^4H^3O^2) \end{matrix} \right\} O^6$$

On dit que le radical (C^6H^5) est triatomique parce qu'il se substitue à trois équivalents d'hydrogène (671).

*CORPS GRAS.

1099. **Définition.** — Les corps gras sont des substances onctueuses au toucher, laissant sur le papier des taches transparentes qui persistent sous l'influence de la chaleur.

1010. **Propriétés générales.** — La distillation sèche les décompose; ils prennent feu, et brûlent avec une flamme éclairante; on en emploie plusieurs pour l'éclairage. Ils sont insolubles dans l'eau et plus légers que ce liquide. L'alcool en dissout un certain nombre; les essences et l'éther les dissolvent généralement.

Ils sont répandus à profusion dans les végétaux et dans les animaux. Les uns sont liquides : ce sont les *huiles grasses;* les autres sont solides : on les désigne, d'après leur consistance, par les noms de *graisse*, de *suif*, de *beurre*. Le suif est la graisse des herbivores, l'axonge est la matière grasse du porc, la cire est un corps gras sécrété par les abeilles.

Les huiles se retirent le plus souvent des végétaux : c'est la graine qui les contient d'ordinaire (colza, olives, noix); cependant on connaît les huiles de poisson, de pied de bœuf.

Certaines huiles (de pavot, de lin, de noix) abandonnées à l'air et absorbent de l'oxygène, dégagent de l'acide carbonique, s'épaississent : on les nomme huiles *siccatives*, et l'on en tire parti pour fabriquer les couleurs à l'*huile* et les vernis. D'autres restent liquides à l'air, et s'emploient pour la table et pour l'éclairage.

1101. **Constitution des corps gras naturels.** — Ces corps gras sont des substances neutres formées par le mélange de deux ou trois principes immédiats. Chacun a remarqué que l'huile d'olive se fige partiellement pendant l'hiver; le corps solide qu'elle dépose est une substance définie, la *margarine*, et la matière liquide est un principe immédiat, *l'oléine*. Cette huile

renferme 28 pour 100 du premier et 72 pour 100 du second.

Le suif de mouton renferme, outre ces deux composés, un troisième principe solide, la *stéarine*. Presque toutes les graisses naturelles sont formées par ces composés associés.

Saponification. — Lorsqu'on fait bouillir ces principes immédiats avec de l'eau, ils se décomposent à la longue, comme les *éthers composés :* ils fixent de l'eau, et ils donnent un alcool (*glycérine*), et un acide gras (*stéarique*, *margarique*, *oléique*). Si l'on ajoute à l'eau un acide énergique ou une base forte, la réaction s'accélère, parce que l'acide ajouté tend à déplacer l'acide gras, ou que la base tend à le saturer. Exemple, la stéarine :

$$C^{114}H^{110}O^{12} + 6HO = \underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{3(C^{36}H^{36}O^4)}_{\text{Acide stéarique.}}.$$

Ce dédoublement remarquable, sur lequel repose la fabrication des savons, des emplâtres et des bougies stéariques, est connu sous le nom de *saponification.*

L'ammoniaque attaque les corps gras et fournit des amides ; c'est une ressemblance de plus avec les éthers composés.

Dans ces dernières années, M. Berthelot a mis hors de doute l'analogie des corps gras naturels et des éthers en montrant que les acides stéarique, margarique, oléique, chauffés avec de la glycérine, reproduisent les matières grasses naturelles en fixant de l'eau. De plus, il a fait connaître la constitution de la glycérine et prouvé que ce corps n'est pas un alcool comparable à l'alcool ordinaire, comme on l'avait supposé, mais un alcool triatomique. Nous avons insisté (1093 à 1097) sur les propriétés, la préparation, la constitution de la glycérine, et nous n'y reviendrons pas.

La nature de ces composés était tout à fait inconnue avant les remarquables travaux de M. Chevreul que nous allons résumer rapidement.

1102. **Oléine.** — C'est le principe liquide des graisses. L'huile d'amandes, les huiles de poisson en renferment de très-fortes proportions, mais aucune d'elles n'en est exclusivement formée.

L'oléine domine dans les huiles non siccatives ; quand on les traite par une petite quantité d'acide hypoazotique (M. Boudet), elles se durcissent par le changement de l'oléine en un principe isomère l'*élaïdine*. Celle-ci saponifiée fournit l'acide *élaïdique*, corps solide fondant à 45°.

M. Berthelot a produit de toutes pièces l'oléine et la dioléine. Ces corps offrent beaucoup de ressemblance avec l'oléine naturelle, qui est probablement un mélange des trois oléines.

Acide oléique. — $C^{36}H^{35}O^3$, HO. — Ce composé est une huile incolore, sans odeur ni saveur, solidifiable à + 4°. Lorsqu'on l'abandonne à l'air il devient sapide et il se colore en jaune puis en brun. Il se change en acide élaïdique sous l'influence de petites quantités d'acide hypoazotique.

Pour le préparer on saponifie une huile avec de la litharge, on traite le savon de plomb par de l'éther, qui dissout l'oléate de plomb sans toucher au margarate, et on décompose ensuite l'oléate par l'acide chlorhydrique.

Élaïne. — Les huiles siccatives renferment, en place de l'oléine, un principe nommé *élaïne*, que la saponification transforme en acide *élaïque*.

1103. **Stéarine,** $C^{114}H^{110}O^{12}$. — La stéarine existe dans les graisses animales, dans le beurre de cacao. Elle forme de petites lamelles nacrées, fusibles à 62°.

On la prépare en chauffant du suif avec de l'essence de térébenthine. La margarine et l'oléine se précipitent par le refroidissement, et la stéarine reste dissoute. On répète plusieurs fois ce traitement, et on termine par une ou deux cristallisations dans l'éther.

Ce produit naturel est de la tristéarine : M. Berthelot en a fait la synthèse en chauffant en vase clos un équivalent de glycérine et trois équivalents d'acide stéarique,

$$C^6H^8O^6 + 3\,(C^{36}H^{36}O^4) = 6\,HO + C^{114}H^{110}O^{12}.$$

Acide stéarique, $C^{36}H^{35}O^3$, HO. — Ce corps est solide, cristallisable en aiguilles, et fusible à 70°. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther chauffés. Il se

combine aux alcalis, et donne des sels solubles qui peuvent cristalliser et qu'un grand excès d'eau décompose (727). Les autres stéarates sont insolubles.

On extrait cet acide de la stéarine pure en la saponifiant au moyen d'une base, et en décomposant ensuite le savon par un acide.

1104. **Margarine.** — Cette substance est solide, fusible à 47°; elle doit son nom à son aspect perlé. Ce principe, soumis à l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque, se change, comme le ferait un éther composé, en margaramide et en glycérine. La margarine naturelle est de la trimargarine, $C^{108}\,H^{104}\,O^{12}$, que M. Berthelot a reproduite synthétiquement :

$$\underbrace{C^6\,H^8\,O^6}_{\text{Glycérine.}} + 3\,\underbrace{(C^{34}\,H^{34}\,O^4)}_{\text{Acide margarique.}} = 6\,H\,O + \underbrace{C^{108}\,H^{104}\,O^{12}}_{\text{Margarine.}}$$

Pour la préparer, on refroidit de l'huile d'olive, on décante les cristaux de margarine, qui se déposent; on les exprime, et on les fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'éther.

Acide margarique, $C^{34}\,H^{33}\,O^3$, H O. — Cet acide a l'aspect de l'acide stéarique, mais il fond à 60°. On le prépare en saponifiant la margarine, et en décomposant ensuite le savon par l'acide chlorhydrique.

EXTRACTION ET ÉPURATION DES HUILES.

1105. On soumet les graines oléagineuses à une expression lente et graduée, qui se fait à froid quand l'huile est fluide, qui s'opère entre des plaques chaudes lorsque la matière est concrète, comme le beurre de cacao. Dans ce dernier cas, on fait quelquefois bouillir les matières avec de l'eau, mais ce procédé a l'inconvénient de donner des huiles qui rancissent facilement.

On épure les huiles d'olive, de noix, de pavot en les abandonnant simplement au repos. L'huile de colza est soumise au traitement suivant : on fait tourner l'huile dans des tonneaux avec 2 pour 100 d'acide sulfurique concentré, jus-

qu'à ce qu'elle ait pris une teinte verdâtre ; puis au bout de vingt-quatre heures on ajoute de la craie mise en suspension dans l'eau, et on laisse reposer. On décante ensuite l'huile dans un tonneau, où on l'agite pendant une demi-heure avec de la poudre sèche du tourteau de la graine, et enfin on décante l'huile après un repos de huit ou dix jours.

SAVONS.

1106. Les savons sont les produits de la saponification des corps gras neutres (1101) par un oxyde.

Les acides minéraux décomposent les savons et s'emparent de la base.

Les savons de potasse et de soude sont les seuls solubles. Traités par les solutions salines des autres métaux, ils donnent des précipités. Si les eaux ordinaires se troublent ou forment des grumeaux en présence du savon, c'est parce que le savon à base de chaux est insoluble.

Les savons sont d'autant plus durs que le corps gras saponifié est moins fusible ; mais, un même corps gras étant donné, la soude forme des savons beaucoup plus consistants que la potasse. Les savons ordinaires dits, savons *durs*, sont fabriqués avec du suif et de la soude. Les savons *mous* employés dans l'industrie s'obtiennent avec la potasse et les huiles de lin, de colza, de chènevis.

L'*emplâtre simple* des pharmacies est du savon à base de plomb.

1007. **Savons ordinaires.** — La lessive des savonniers est de la soude caustique, qu'on prépare avec le sel de soude du commerce et la chaux. Le corps gras principalement employé à Marseille est de l'huile, qu'on obtient en exprimant à chaud les marcs d'olives qui ont déjà fourni l'huile comestible par la compression à froid.

L'opération se fait dans des cuves profondes.

1° *Empâtage et saponification.* On commence par les remplir au quart avec des lessives faibles, puis on y ajoute un excès d'huile et l'on fait bouillir. On soutire alors ces lessives, et

on les remplace par d'autres, plus concentrées, qui continuent la saponification.

2° *Relargage.* On ajoute alors des lessives alcalines chargées de sel marin. Le savon étant insoluble dans l'eau salée, se précipite; ce qui permet d'écouler les lessives épuisées ainsi que la glycérine et les impuretés. On rajoute alors de la nouvelle lessive concentrée pour terminer la saponification; on introduit dans la masse des lessives salées très-peu chargées d'alcalis, qui lavent le savon et le débarrassent de l'excès d'alcali; enfin on fait bouillir jusqu'à ce que la liqueur ait atteint une densité de 1, 18 environ.

Savon blanc. — On délaye le savon brut dans une petite quantité de lessive faible, et on laisse refroidir. Pendant la saponification, l'alumine, les oxydes de fer, etc., existant dans les matières premières, se sont combinés aussi avec les acides gras, et ont produit des savons *insolubles* et *colorés*, qui sont en suspension dans la masse. Ils se déposent pendant le refroidissement, et la pâte devient tout à fait blanche. Ce savon s'hydrate pendant le repos; il renferme de 45 à 50 pour 100 d'eau, et la proportion peut s'élever jusqu'à 60 p. 100.

Savon marbré. — On fait refroidir rapidement le savon brut. Les savons insolubles restent dans la pâte, sous forme de marbrures bleuâtres (*madrure*). Ce savon est préféré au précédent, parce qu'il ne contient que 25 à 30 pour 100 d'eau; s'il était plus aqueux, les savons insolubles s'en sépareraient et se précipiteraient au fond.

Savon noir. — Ce savon mou se prépare avec de la potasse et des huiles de lin, de chènevis ou de colza.

1108. **Suif. Chandelles.** — On commence par diviser le suif, puis on le fond dans une chaudière à feu nu. Les cellules, dans lesquelles la matière grasse est enfermée, se rompent, et le suif fondu s'en écoule. On le soutire, puis on le clarifie par quelques millièmes d'alun.

Ce procédé répand une odeur infecte. On obtient aujourd'hui du suif plus blanc en traitant le suif brut par une lessive faiblement alcaline ou acide, qui dissout l'enveloppe des cellules.

On emploie le suif de mouton pour fabriquer les chandelles

parce qu'il est moins fusible que le suif de bœuf. A cet effet, on le fond, puis on le coule dans des moules dans l'axe desquels on a tendu une mèche en coton.

BOUGIES STÉARIQUES.

1109. Cette industrie, aujourd'hui si florissante, doit son origine aux recherches de M. Chevreul et de Gay-Lussac. Elle a réalisé un progrès considérable, car la chandelle, qu'elle a détrônée, a le triple inconvénient de tacher, de répandre une odeur désagréable, et de fournir une lumière rougeâtre et fumeuse.

On fait usage de suif de bœuf et de mouton, d'huile de palme, ou même de graisses de basse qualité. Dans ce dernier cas, on chauffe le corps gras à 100° pendant 15 à 20 heures, avec 5 à 15 pour 100 d'acide sulfurique. L'opération se fait dans des chaudières métalliques chauffées à la vapeur. On brasse continuellement : les matières étrangères se détruisent en se charbonnant, tandis que la glycérine et les acides gras s'unissent isolément à l'acide sulfurique pour former des acides conjugués. On étend d'eau : tous les acides doubles se décomposent; la glycérine et l'acide sulfurique se dissolvent dans l'eau, et les acides gras surnagent. On les purifie en les distillant dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à 300° ou 400°, et à faible tension.

L'agent de saponification ordinaire est la chaux. Avant d'indiquer le procédé le plus généralement suivi, nous dirons que M. de Milly lui a fait subir une importante modification : il a réduit la proportion de chaux de 15 à 4 pour 100, en opérant à la température de 150° à 160°.

On introduit le corps gras et l'eau dans de grandes cuves en bois doublées de plomb, et l'on porte l'eau à l'ébullition au moyen d'un jet de vapeur. On ajoute alors, et peu à peu, la chaux et l'on chauffe en agitant. Au bout de sept heures environ, on soutire la partie liquide, qui sert aujourd'hui à préparer la glycérine, et on lave le savon calcaire, qui est en grumeaux très-durs. On le pulvérise, on le place dans des cuves semblables aux précédentes, et on le décompose en présence de l'eau bouillante par l'acide sulfurique.

Cette opération exige trois heures environ ; lorsqu'elle est terminée on laisse reposer, pour que le sulfate de chaux se dépose et que les acides gras se réunissent à la partie supérieure du liquide aqueux ; enfin, on les décante et on les lave.

Les acides gras solidifiés sont d'abord comprimés fortement à froid entre des sacs de laine sous des presses hydrauliques, puis placés entre des plaques de fonte chauffées convenablement. L'acide oléique s'écoule, et il reste une matière cristalline blanche, sans odeur, qui est un mélange d'acide margarique et d'acide stéarique.

Ces acides sont refondus, clarifiés avec des blancs d'œufs, puis coulés dans des moules, dans l'axe desquels se trouve une mèche en coton, *tressée* et imprégnée d'acide *borique*. Pendant la combustion la mèche se recourbe hors de la flamme, par suite du tressage, et arrive à l'air. La partie organique de cette mèche se brûle au contact de l'oxygène, et la partie minérale forme un globule vitreux très-petit de borate fondu, qui se détache de temps à autre.

1110. **Emplâtre simple.** — Ce produit est un savon de plomb. L'huile d'olive doit être employée de préférence, parce qu'elle donne un emplâtre peu coloré et de consistance convenable. L'oxyde doit être la litharge. Avec le massicot l'opération est plus lente, elle est encore moins rapide avec le minium. Si la litharge renferme des quantités un peu notables de cuivre ou de fer, l'emplâtre est grenu et coloré, parce que ces oxydes restent interposés dans la masse. On emploie :

litharge	1 partie,
axonge	1 —
huile d'olive	1 —

On fond d'abord les corps gras dans une marmite, on ajoute ensuite la litharge, puis un peu d'eau. On entretient le liquide à l'ébullition en agitant sans cesse ; on rajoute de l'eau chaude de temps en temps, pour que la température de la masse ne s'élève pas au-dessus de 100°, et l'on s'arrête quand une petite quantité de la matière, malaxée dans l'eau froide, ne s'attache plus aux doigts.

Le savon de plomb préparé par double décomposition avec un savon alcalin et un sel de plomb ne peut pas être employé comme emplâtre, parce qu'il est trop sec. Ce résultat tient à ce que tout le corps gras a disparu du savon, tandis que dans l'emplâtre préparé directement il reste toujours une certaine quantité d'oléine non saponifiée, qui donne du liant à la matière.

1111. **Autres corps gras.** — Toutes les graisses naturelles ne renferment pas les acides gras précédents ou la glycérine. La butyrine, la caproïne, l'huile de ricin fournissent à la saponification de la glycérine d'une part, et de l'acide butyrique, de l'acide caproïque ou de l'acide ricinolique. Le blanc de baleine et la cire ne produisent ni ces acides gras ni la glycérine.

Blanc de baleine, ou cétine. — On trouve dans le crâne des cachalots une matière blanche qui sert à faire des bougies. Ce corps gras donne à la saponification de l'acide nommé *éthalique* ou *palmitique*, et un alcool homologue de l'alcool ordinaire qu'on appelle *éthal* :

$$\underbrace{C^{64}H^{64}O^{4}}_{\text{Cétine.}} + 2HO = \underbrace{C^{32}H^{34}O^{2}}_{\text{Éthal.}} + \underbrace{C^{32}H^{32}O^{4}}_{\text{Acide éthalique.}}.$$

1112. **Cires.** — La cire d'abeilles contient un acide nommé l'acide *cérotique*, $C^{54}H^{54}O^{4}$, et un autre corps appelé la *myricine*. Ce dernier composé se saponifie en fournissant de l'acide éthalique, $C^{32}H^{32}O^{4}$, et un alcool homologue de l'alcool ordinaire, l'alcool mélissique, $C^{60}H^{62}O^{2}$.

On trouve dans la matière verte des feuilles, dans le liége, dans l'écorce des palmiers, dans la canne à sucre, des cires différentes, dont la composition n'est pas bien déterminée.

1113. **Huile de ricin.** — Les graines du ricin (*Ricinus communis*) (Euphorbiacées) renferment une huile visqueuse, blanche ou légèrement jaunâtre. Sa saveur et son odeur sont faibles et désagréables. Elle se solidifie à — 18°, et rancit facilement. Sa densité est 0,926 à 12°.

Elle se distingue des autres huiles par sa grande solubilité

dans l'alcool. C'est un corps gras neutre, qui donne à la saponification de la glycérine et de l'acide *ricinolique*.

Lorsqu'on chauffe de l'huile de ricin saponifiée par un alcali, avec un excès d'alcali, il se déclare bientôt une vive réaction accompagnée d'un boursouflement considérable. Il reste dans la cornue une masse grise, qui est du sébate de potasse ; il distille un alcool découvert par M. Bouis, l'alcool *caprylique*, et il se dégage de l'hydrogène,

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Acide ricinolique.}} + 2KOHO = \underbrace{2KO, C^{20}H^{16}O^{6}}_{\text{Sébate de potasse.}} + \underbrace{C^{16}H^{18}O^{2}}_{\text{Alcool caprylique.}} + H^{2}.$$

Pour préparer l'huile de ricin, on monde les ricins, on les réduit en poudre dans un moulin, et on presse la pâte obtenue dans des sacs en coutil. Il faut exprimer avec lenteur, parce que l'huile est très-visqueuse.

C'est un purgatif à dose de 15 à 60 grammes.

1114. **Falsification des huiles.** — *Adjonction d'huile d'œillette à l'huile d'olive*. Le procédé repose sur ce fait (1102) que l'acide hypoazotique durcit les huiles non siccatives et ne durcit pas les huiles siccatives.

On commence par préparer la liqueur d'essai, qui consiste en une dissolution de 6 parties de mercure dans 7 parties et demie d'acide nitrique à 38°. On mêle dans une fiole 8 grammes de ce réactif avec 96 gammes d'huile, et l'on agite toutes les demi-heures. L'huile est falsifiée lorsqu'au bout de sept heures la masse n'est pas congelée. L'huile d'olive mêlée à 10 p. 100 d'huile de graines donne une matière ayant la consistance du miel ; avec 5 p. 100, la surface à demi solidifiée, présente l'aspect de choux-fleurs.

Oléomètre de M. Lefèvre. C'est un aréomètre a longue tige. Le point où s'arrête l'eau porte le numéro 10 ; les densités des huiles se trouvent comprises entre 9,000 et 9,400. Comme il eût été impossible d'écrire quatre chiffres, on supprime le premier et le dernier. Ainsi on lit 15° au point où s'arrête l'huile de colza : cela signifie que sa densité est 9,150, ou que l'hectolitre pèse 91 k. 500. Cet appareil est établi pour la

température de 15° ; il y a des tables de correction pour les autres températures.

	Densité.	Poids de l'hectolitre.
Huile du corps du cachalot	8,840	88 k. 40
— d'oléine de suif	9,003	90 03
— colza d'hiver	9,147	91 47
— navette d'hiver	9,115	91 15
— navette d'été	9,157	91 57
— pied de bœuf	9,160	91 60
— colza d'été	9,167	91 67
— arachide	9,170	91 70
— olive	9,170	91 70
— amande douce	9,180	91 80
— faine	9,207	92 07
— sésame	9,235	92 35
— œillette	9,253	92 53
— foie de morue	9,260	92 60
— de raie	9,270	92 70
— chènevis	9,270	92 70
— cameline	9,282	92 82
— coton	9,306	92 06
— lin	9,350	93 50

M. Lefèvre contrôle ces indications aréométriques par un essai basé sur l'action de l'acide sulfurique. On place une lame de verre sur une feuille de papier blanc, on y fait une tache d'huile de la grandeur d'une pièce de deux francs, et on dépose au centre deux gouttes d'acide sulfurique. Voici les colorations que l'on remarque :

Huile d'olive..... jaune,
— d'œillette..... jaune,
— d'arachide..... gris sale,
— de sésame..... rouge,
— de chènevis..... verdâtre,
— de lin..... rouge foncé,
— d'amande..... jaune.

M. Calvert a donné d'autres procédés (*Annales de chimie et de physique*, tome 42, 3e série p. 199).

Adjonction d'huile de crucifère, (*colza*, *navette*, *moutarde*, *cameline*). On fait bouillir pendant quelques minutes 25 grammes de l'huile avec 2 grammes de potasse dissoute dans 20 grammes d'eau, et l'on jette le mélange sur un filtre mouillé. L'eau qui s'écoule noircit le papier d'acétate de plomb (sulfure de plomb) s'il y avait de l'huile de crucifère.

ACIDES ORGANIQUES.

Ces composés peuvent se diviser en diverses classes, dont plusieurs se relient aux séries alcooliques dont nous avons fait l'étude dans le chapitre précédent.

1115. **Première classe.** — Elle renferme un grand nombre d'acides homologues, dont l'acide acétique est le type et l'acide formique le terme le plus simple. Ils dérivent des alcools monoatomiques, dont l'alcool ordinaire est lui-même le type. Leur formule générale est $C^{2m}H^{2m}O^4$; ils s'obtiennent 1° par l'oxydation de l'alcool correspondant,

$$C^{2m}H^{2m+2}O^2 - H^2 + O^2 = 2HO + C^{2m}H^{2m}O^4;$$

2° par l'action de la potasse sur l'éther cyanhydrique de la série inférieure (c'est-à-dire celle qui renferme C^2H^2 en moins) Exemple : l'éther cyanhydrique $C^4H^5C^2Az$ donne l'acide propionique,

$$C^4H^5C^2Az + KOHO + 2HO = KO, C^6H^5O^3 + AzH^3.$$

Propionate de potasse.

Voici les termes connus de cette série, nommée série des acides *gras :*

Acide	formique	$C^2H^2O^4$
—	acétique	$C^4H^4O^4$
—	propionique	$C^6H^6O^4$
—	butyrique	$C^8H^8O^4$
—	valérique	$C^{10}O^{10}O^4$
—	caproïque	$C^{12}H^{12}O^4$
—	œnanthylique	$C^{14}H^{14}O^4$
—	caprylique	$C^{16}H^{16}O^4$
—	pélargonique	$C^{18}H^{18}O^4$
—	caprique	$C^{20}H^{20}O^4$
—	laurostéarique	$C^{24}H^{24}O^4$

Acide	myristique,	$C^{28}H^{28}O^4$.
—	bénique,	$C^{30}H^{30}O^4$.
—	éthalique,	$C^{32}H^{32}O^4$.
—	margarique,	$C^{34}H^{34}O^4$.
—	stéarique,	$C^{36}H^{36}O^4$.
—	cérotique,	$C^{54}H^{54}O^4$
—	mélissique,	$C^{60}H^{60}O^4$.

Depuis l'acide formique à l'acide stéarique ces acides distillent sans décomposition. Le point d'ébullition s'élève de 18° environ quand on passe d'un terme au suivant, et il est à peu près supérieur de 40° à celui de l'alcool correspondant.

Leurs sels alcalins donnent sous l'influence de la pile de l'acide carbonique et des corps qui ont la formule du radical de l'alcool inférieur ; ainsi l'acétate de potasse fournit un composé dont la formule est C^2H^3.

Leurs sels ammoniacaux distillés avec de l'acide phosphorique anhydre perdent 4 équivalents d'eau, et donnent les éthers cyanhydriques de l'alcool inférieur. L'acétate d'ammoniaque fournit le cyanure de méthyle, C^2H^3Cy.

Ces acides et leurs sels de chaux notamment se détruisent par la chaleur et produisent des composés, qu'on appelle *acétones ;* exemple, l'acétone (1118) :

$$2(CaO,C^4H^3O^3) = 2(CaO,CO^2) + C^6H^6O^2.$$

1116. **Deuxième classe.** — Cette classe renferme des acides bibasiques, qui ont pour type l'acide oxalique. Comme cet acide se rattache au glycol, il est probable que les autres sont liés également aux autres glycols. Ce sont :

l'acide	oxalique,	$C^4H^2O^8$;	l'acide	acétique	$C^4H^4O^4$
	»				
—	succinique,	$C^8H^6O^8$;	—	butyrique,	$C^8H^8O^4$;
—	pyrotartrique,	$C^{10}H^8O^8$;	—	valérique,	$C^{10}H^{10}O^4$;
—	adipique,	$C^{12}H^{10}O^8$;	—	caproïque,	$C^{12}H^{12}O^4$;
—	pimélique,	$C^{14}H^{12}O^8$;	—	œnanthylique,	$C^{14}H^{14}O^4$;
—	subérique,	$C^{16}H^{14}O^8$;	—	caprylique,	$C^{16}H^{16}O^4$;
	»	»		»	»
—	sébacique,	$C^{20}H^{18}O^8$;	—	caprique,	$C^{20}H^{20}O^4$.

Il existe entre ces acides et les acides de la première classe une relation de formules évidente, comme le montre le tableau précédent. On peut dans certains cas au moins passer d'une classe à l'autre. Ainsi, l'acide butyrique donne l'acide succinique quand on le traite par l'acide azotique; et les acides margarique et stéarique soumis à l'action du même réactif produisent ces divers acides bibasiques.

1117. On connaît encore plusieurs autres classes d'acides. Les divers termes de l'une d'elles sont vis-à-vis des aloools benzoïque et cuminique ce que l'acide acétique et ses homologues sont par rapport à l'alcool ordinaire et à ses homologues. Ce sont :

l'acide benzoïque, $C^{14}H^{6}O^{4}$;
— toluique, $C^{16}H^{8}O^{4}$;
— cuminique, $C^{20}H^{12}O^{4}$.

Il existe un grand nombre d'autres acides qui sont sans liaison apparente les uns avec les autres. Les principaux sont :

l'acide lactique, $C^{6}H^{6}O^{6}$;
— malique, $C^{8}H^{6}O^{10}$;
— tartrique, $C^{8}H^{6}O^{12}$;
— citrique, $C^{12}H^{8}O^{14}$;
— mucique, $C^{12}H^{6}O^{16}$;
— tannique, $C^{54}H^{22}O^{34}$;
— gallique, $C^{14}H^{6}O^{10}$.

Ces acides sont polyatomiques. M. Pelouze a constaté en 1834 que lorsqu'on les soumet à la distillation ils donnent des acides *pyrogénés*, dont la basicité est moindre que celle de leur générateur, et qui en diffèrent par de l'eau ou par de l'acide carbonique, ou bien par ces deux corps réunis.

ACIDE ACÉTIQUE.

$C^{4}H^{3}O^{4} = 60 = 750 = 4$ vol. vap.

1118. **État naturel.** — Cet acide se rencontre dans plusieurs liquides de l'économie animale et dans la séve de beaucoup de végétaux.

Propriétés. — L'acide acétique se présente au-dessous de 17° en beaux cristaux. Quand il est fondu, il forme un liquide caustique, d'une odeur pénétrante, d'une saveur très-acide, dont la densité est 1,063. Il bout à 120°. M. Cahours, dans un travail remarquable, duquel il résulte que les vapeurs ne sont comparables aux gaz que lorsqu'elles sont suffisamment éloignées de leur point de liquéfaction, M. Cahours a montré que la densité de la vapeur de cet acide croissait depuis la température de 120° jusqu'à celle de 240°, et qu'à partir de ce point on obtenait un nombre constant, 2,09, qui correspond à 4 volumes de vapeur pour la formule $C^4 H^3 O^3$, HO. Ce phénomène, dont nous avons fait ressortir l'importance (266), se reproduit avec les homologues de l'acide acétique.

Cet acide, qui dissout l'alcool, l'éther, le camphre, les résines, se dissout en toutes proportions dans l'eau ; le mélange s'opère avec une contraction.

C'est un acide très-énergique qui produit des ampoules sur la peau.

Action de la chaleur. — Lorsqu'on fait passer la vapeur d'acide acétique à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, on obtient l'acétone $C^6 H^6 O^2$, corps liquide, neutre, inflammable, bouillant à 56°. On le considère comme de l'aldéhyde

$$\left.\begin{matrix}(C^4 H^3 O^2)\\ H\end{matrix}\right\}$$

dont l'hydrogène (hors du radical) est remplacé par du méthyle. En effet,

$$C^6 H^6 O^2 = \left\{\begin{matrix}(C^4 H^3 O^2)\\ (C^2 H^3).\end{matrix}\right.$$

Action du chlore. — L'acide acétique porté à l'ébullition dans un courant de chlore fournit l'acide monochloracétique, $C^4 (H^3 Cl) O^3$, H O (M. Leblanc). Si l'on expose au soleil un grand flacon rempli de chlore sec et ne contenant qu'une très-petite couche d'acide acétique, il se forme des cristaux d'acide trichloracétique, $C^4 Cl^3 O^3$, H O (M. Dumas). C'est l'étude de cet acide qui a conduit ce savant à la découverte de la théorie des substitutions (353). Les acides chlorés soumis à l'action de

l'amalgame de potassium régénèrent l'acide acétique ordinaire.

$$C^4\,Cl^3\,O^3,\,H\,O + H^6 = C^4\,H^3\,O^3,\,H\,O + 3\,H\,Cl.$$

Action des bases. — Lorsqu'on distille de l'acide acétique ou un acétate alcalin avec un excès de base, de baryte par exemple, on obtient du gaz des marais (594),

$$C^4\,H^4\,O^4 + 2\,Ba\,O = C^2\,H^4 + 2\,(Ba\,O,\,C\,O^2).$$

Les acides chloracétiques se comportent de la même manière; ainsi l'acide trichloracétique fournit le chloroforme,

$$C^4\,(H\,Cl^3)\,O^4 + 2\,BaO = \underbrace{(C^2\,H\,Cl^3)}_{\text{Chloroforme.}} + 2\,(Ba\,O,\,C\,O^2).$$

L'acide acétique est employé en photographie, dans l'industrie (903), et dans les laboratoires.

1119. **Acide acétique anhydre.** $C^8\,H^6\,O^6 = 4$ vol. Ce corps, ainsi que tous les acides anhydres de la série qui nous occupe, sont restés inconnus jusqu'à ces années dernières, où Gerhardt a fait connaître un procédé de préparation qui s'applique aux acides monobasiques en général. Quand on traite un acétate anhydre par l'oxychlorure de phosphore, il se forme un chlorure, le chlorure d'acétyle, $C^4\,H^3\,O^2,\,Cl$. Ce chlorure, chauffé, avec un acétate anhydre (l'acétate de soude), fournit l'acide acétique anhydre,

$$C^4\,H^3\,O^2,\,Cl + Na\,O,\,C^4\,H^3\,O^3 = Na\,Cl + \underbrace{C^8\,H^6\,O^6}_{\text{Acide acétique anhydre.}}.$$

Non-seulement ce procédé s'applique aux autres acides monobasiques, mais encore il permet de préparer des acides doubles; en faisant, par exemple, réagir le chlorure d'acétyle sur du benzoate de soude, on obtient l'acide acéto-benzoïque,

$$C^4\,H^3\,O^2\,Cl + Na\,O,\,C^{14}\,H^5\,O^3 = Na\,Cl + C^{14}\,H^5\,O^3,\,C^4\,H^3\,O^3.$$

L'acide acétique anhydre bout à 137°. En présence de l'eau, il régénère peu à peu l'acide acétique ordinaire.

L'existence des acides doubles précédents, et ce fait que la formule $C^4H^3O^3$ ne représente que 2 vol. montrent que la véritable formule de cet acide est $2(C^4H^3O^3)$ ou $C^8H^6O^6$.

1120. **Acétates.** — Ces sels sont solubles dans l'eau. Seuls, les acétates d'argent et de protoxyde de mercure présentent une faible solubilité dans ce liquide.

Les acétates ont pour formule générale MO, $C^4H^3O^3$. Ceux de la première section sont détruits par la chaleur en carbonate et en acétone ; les autres donnent de l'acide acétique plus ou moins mélangé d'acide carbonique et d'acétone ; il reste de l'oxyde ou du métal.

Acétate de potasse. — Lorsqu'on distille un mélange, à parties égales, d'acide arsénieux et d'acétate de potasse on obtient dans le récipient, outre un produit aqueux, une huile complexe très-inflammable, qu'on appelait autrefois la liqueur de Cadet. M. Bunsen a montré qu'elle doit son inflammabilité à une matière qu'il a nommée le *cacodyle*, et dont la formule est

$$C^8H^{12}As^2 = 4 \text{ vol.}$$

C'est un liquide incolore, plus lourd que l'eau, spontanément inflammable, doué d'une odeur nauséabonde, et vénéneux. Il bout à 170°.

Lorsqu'on fait arriver de l'air bulle à bulle dans ce liquide il se change successivement en oxyde de cacodyle, $C^8H^{12}As^2O^2$, et en acide cacodylique, $C^4H^6AsO^3$, HO. Le chlore et le brome le transforment en chlorure et en bromure de cacodyle, C^4H^6AsCl. — C^4H^6AsBr. Avec les acides il fournit des sels, C^4H^6AsO, A.

Le cacodyle est donc un *radical métalloïdique*, c'est-à-dire un composé jouant, comme le cyanogène, le rôle d'un métalloïde.

Il peut se préparer par l'action de l'arsenic sur l'iodure de méthyle, ce qui lui fait attribuer la formule rationnelle

$$\left(As\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H\end{matrix}\right.\right)^2.$$

Acétate de soude. — Il sert à préparer l'acide acétique et le protocarbure d'hydrogène (594).

Acétate d'ammoniaque. — Ce sel donne du cyanure de méthyle, $C^2H^3C^2Az$, quand on le traite par l'acide phosphorique anhydre (1115). On l'emploie en médecine sous le nom d'*esprit de Mindérérus.*

Acétate de chaux. — On le distille dans des vases en terre ou en fonte pour préparer l'acétone, $C^6H^6O^2$ (1118).

Acétate d'alumine. — Il est très-employé comme mordant, parce qu'il cède son alumine avec une grande facilité. On le prépare en décomposant l'acétate de plomb par le sulfate d'alumine.

Acétates de plomb. — $PbO, C^4H^3O^3 + 3HO$. On connaît un acétate neutre et plusieurs acétates basiques. Le premier forme des prismes rhomboïdaux obliques, incolores, de saveur douce, vénéneux, très-solubles dans l'eau, se dissolvant aussi dans l'alcool. On le prépare en dissolvant la litharge dans l'acide acétique en excès.

L'acétate tribasique, $3PbO, C^4H^3O^3 + HO$, s'obtient en faisant digérer dans 30 parties d'eau 10 parties d'acétate neutre et 7 parties de litharge. Il se dépose en masses amorphes ou en aiguilles soyeuses.

Si l'on fait dissoudre 3 équivalents d'acétate neutre et 1 équivalent d'acétate tribasique on obtient de l'acétate *sesquibasique,* qui cristallise avec facilité.

Quand on fait digérer de l'acétate neutre avec un très-grand excès de litharge, ou si l'on sature partiellement l'acétate tribasique au moyen de l'ammoniaque, on produit un acétate sexbasique.

Extrait de Saturne. — On fait bouillir 3 parties d'acétate neutre de plomb et 1 partie de litharge dans 9 parties d'eau jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une petite quantité d'un dépôt blanc (carbonate de plomb). Le liquide est un mélange d'acétate sesquibasique et d'acétate neutre; lorsqu'on le verse dans de l'eau ordinaire elle devient laiteuse (*eau blanche*), puis elle finit par donner un dépôt, qui est formé par du carbonate et du sulfate de plomb provenant

de l'acide carbonique et de l'acide sulfurique qui sont dans l'eau.

L'acétate neutre sert à préparer le chromate de plomb et l'acétate d'alumine. Les acétates basiques sont utilisés pour fabriquer la céruse et pour précipiter dans les liquides organiques les matières albumineuses et gommeuses.

Acétates de cuivre.— L'acétate neutre, $CuO, C^4H^3O^3 + HO$, forme des prismes rhomboïdaux verts, qu'on appelle *cristaux de Vénus*, *verdet*. Ils sont solubles dans 5 parties d'eau bouillante; ils se décomposent par la chaleur en vinaigre qui distille, et en cuivre qui reste dans la cornue où l'on fait l'opération : ce cuivre est très-divisé et brûle comme de l'amadou. Il se sublime dans le col de la cornue des flocons blancs, qui sont formés par de l'acétate de sous-oxyde de cuivre; ce corps entraîné dans le vinaigre régénère de l'acétate de protoxyde et le colore en bleu. Ce liquide redistillé constituait le *vinaigre radical* des pharmacies.

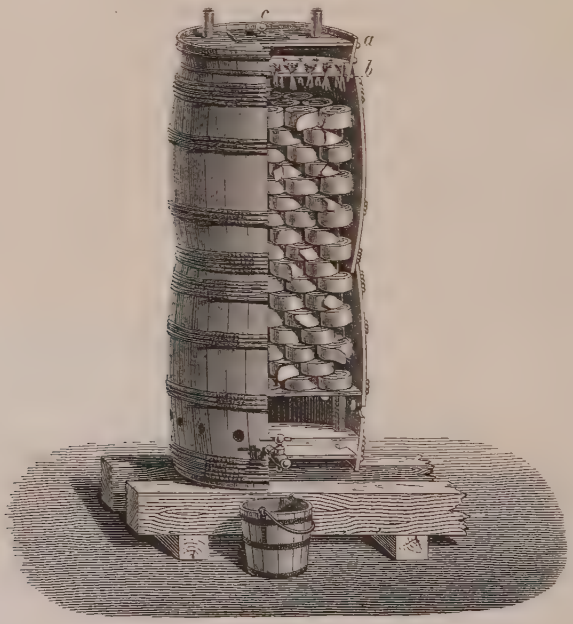
Quand on fait bouillir une dissolution d'acétate de cuivre avec du sucre il se précipite du sous-oxyde Cu^2O (913). On s'en sert en médecine dans les mêmes cas que le sulfate; on l'emploie dans la teinture en noir.

Il existe divers acétates basiques : le plus commun est l'acétate bibasique, qu'on appelle quelquefois le *vert de gris*. On le prépare dans le midi de la France en abandonnant à l'air des plaques de cuivre imbibées de vinaigre ou simplement entourées de marc de raisin : il se forme sur le métal des couches bleu-verdâtre d'acétate bibasique, $2\,CuO, C^4H^3O^3 + 6\,HO$. L'acétate neutre s'obtient en dissolvant le sel précédent dans le vinaigre.

1121. **Fabrication du vinaigre.**— 1° *Méthode d'Orléans, avec le vin.* On dispose des tonneaux ordinaires dans un cellier dont la température est maintenue à 30° ou à 35°, on y place 100 litres de vinaigre déjà fait, puis 10 litres de vin riche en matières albumineuses. La fermentation se déclare; si elle est trop faible on l'accélère en ajoutant au liquide une substance mucilagineuse, nommée *mère de vinaigre*, qui se sépare pendant cette fermentation. Au bout d'un mois, on retire 10 litres de

vinaigre, qu'on remplace par 10 litres de vin, et l'on répète cette double opération tous les huit jours. Ce vinaigre ne renferme que 6 à 7 pour 100 d'acide acétique.

2° *Méthode allemande.* — On fait usage d'alcools, préparés avec les mélasses ou avec les grains, marquant environ 12° l'alcoomètre centésimal (*fig.* 360). L'acétification s'opère



(Fig. 360.)

dans de grandstonneaux de 2 mètres de hauteur. Dans le fond on place un trépied sur lequel on empile symétriquement des bandelettes de copeaux de hêtre enroulées en spirales et disposées en quinconces.

Le fond supérieur donne passage à deux tubes qui font l'office de cheminées, et il est en outre percé d'une large ouverture *c* par laquelle on verse l'alcool. A 15 ou 20 centimètres au-dessous se trouve une planche *b* percée d'un grand nombre

de trous, dans chacun desquels sont enfilés, la tige en bas, deux à six épis de seigle.

Le liquide alcoolique coule goutte à goutte le long des tiges de seigle, et tombe en gouttelettes très-fines sur les copeaux, où il se dissémine à l'infini. L'air pénètre par de petites ouvertures latérales inférieures, et sort par les deux tubes supérieurs. Par conséquent, il y a un contact parfait entre le liquide, l'air et les copeaux ; aussi, quand la température de la vinaigrerie est maintenue de 20° à 25°, l'acétification est elle tellement rapide que l'alcool est transformé en vinaigre au bout de quatre passages sur les copeaux. Ce vinaigre contient 8 à 12 pour 100 d'acide acétique. Les dispositions nouvelles de cet appareil sont réalisées sur une grande échelle à Montrouge, dans l'usine de MM. Aguettant-Tallon.

Théorie de l'acétification. — Il se forme à la surface du liquide ou des copeaux une pellicule qui est constituée par un mycoderme (*mycoderma aceti*). Ce mycoderme se développe au contact des matières albuminoïdes, des sels et de l'air. Il porte l'oxygène de l'air sur l'alcool, et l'acétifie ; sa présence est indispensable, car si l'on submerge le mycoderme la fermentation s'arrête.

3° **Vinaigre de bois ou acide pyroligneux.** — Nous avons décrit l'appareil (547). Nous rappellerons que l'on calcine le bois dans des cylindres en tôle, et que l'acide acétique distille, mêlé avec de l'eau, de l'esprit de bois, et des goudrons. Ces liquides sont condensés dans un serpentin, puis recueillis dans des réservoirs où l'on sépare la majeure partie du goudron par une décantation. On enlève ensuite l'esprit de bois par une distillation au bain-marie, puis on sature le liquide restant par de la craie. On décompose la solution d'acétate de chaux par du sulfate de soude, et l'on enlève le sulfate de chaux précipité. On évapore la solution d'acétate de soude ; ce sel se dépose en cristaux, colorés en noir par du goudron, qu'on torréfie à une température voisine de 250° à 300°, qui détruit le goudron sans altérer l'acétate. On reprend ce sel par l'eau, on sépare le charbon formé, et l'on obtient de l'acétate blanc, qu'on décompose par l'acide sulfu-

rique. Comme l'acide acétique mis en liberté contiendrait du sulfate de soude, on distille le produit de l'opération. L'acide obtenu dans cette opération est mêlé à 60 p. 100 d'eau.

Pour obtenir l'acide acétique monohydraté, on sature à demi l'acide précédent par de la potasse. Il se forme du biacétate de potasse, qu'on évapore à sec et qu'on distille ensuite. Le produit de cette distillation soumis à l'action d'un mélange réfrigérant donne des cristaux d'acide acétique pur, qu'on sépare du liquide non solidifié. C'est l'acide acétique *cristallisable*.

On donne quelquefois de l'acidité au vinaigre de vin en y ajoutant de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. On ne peut pas reconnaître ces acides par leurs réactifs ordinaires, parce que le vinaigre renferme toujours des sulfates et des chlorures. Pour déceler le dernier acide on distille le vinaigre, et l'on traite le produit distillé par du nitrate d'argent; il se forme un précipité blanc, insoluble dans l'eau et soluble dans l'ammoniaque si le vinaigre renferme de l'acide chlorhydrique. Pour constater la présence de l'acide sulfurique on évapore le vinaigre à l'état de sirop, et l'on reprend le résidu par de l'alcool à 40°, qui dissout l'acide sulfurique. On étend d'eau, on chauffe pour vaporiser l'alcool, et on cherche l'acide sulfurique dans la liqueur au moyen du chlorure de barium.

* ACIDE FORMIQUE,

$$C^2\,H\,O^3\,H\,O. = 46 = 575 = 4 \text{ vol.}$$

1122. L'acide formique se rencontre dans les orties, dans les feuilles de pin et dans une liqueur sécrétée par les fourmis rouges, ce qui lui a fait donner son nom.

C'est un liquide cristallisable au-dessous de 0°, très-corrosif, d'une odeur très-piquante, et d'une saveur fort acide ; il bout à 100°. Ses sels sont tous solubles ; le formiate de plomb l'est peu.

Si on le soumet à l'action d'un agent oxydant, comme l'oxyde de mercure, on obtient de l'acide carbonique, de l'eau et du mercure sous forme d'une poudre noire ; cette réaction caractérise cet acide et ses sels.

M. Berthelot l'a obtenu, par une méthode synthétique extrêmement curieuse, au moyen de l'oxyde de carbone et de la potasse :

$$2\,CO + K\,O\,H\,O = K\,O,\,C^2\,H\,O^3.$$

Il est à l'esprit de bois ce que l'acide acétique est à l'alcool ordinaire ; aussi peut-on le produire par l'action de l'oxygène sur l'esprit de bois, sous l'influence du noir de platine. On l'obtiendrait encore en soumettant l'acide cyanhydrique à l'action d'un acide énergique en présence de l'eau (636),

$$C^2\,Az\,H + 4\,H\,O = Az\,H^4\,O,\,C^2\,H\,O^3.$$

On le préparait autrefois en traitant le sucre, l'amidon par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Maintenant on fait usage d'un procédé très-intéressant, dû à M. Berthelot, qui repose sur le dédoublement de l'acide oxalique :

$$\underbrace{C^4\,O^6\,2\,H\,O}_{\text{Acide oxalique.}} = 2\,CO^2 + \underbrace{C^2\,H\,O^3\,H\,O}_{\text{Acide formique.}}.$$

On introduit dans une grande cornue munie d'un thermomètre des poids égaux d'acide oxalique et de glycérine (1000$^{gr.}$ par exemple avec 200 gr. d'eau). On chauffe le mélange, sans dépasser 100°, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique, c'est-à-dire pendant douze à quinze heures. On ajoute alors un demi-litre d'eau, qu'on renouvelle à mesure qu'elle distille, jusqu'à ce qu'on ait recueilli dans le récipient 6 à 7 litres de liquide. On sature cette liqueur par du carbonate de plomb ; il se précipite du formiate de plomb, qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante et qu'on décompose par l'acide sulfurique. Enfin, on distille l'acide mis en liberté. La glycérine reste inaltérée dans la cornue, et peut servir à de nouvelles opérations.

ACIDE OXALIQUE.

$$C^4\,O^6,\,2\,H\,O + 4\,Aq = 126 = 1575.$$

1123. **État naturel.** — Il est très-commun dans le règne organique. On le rencontre dans l'oseille et dans les *rumex*, à l'état

de bioxalate de potasse mêlé de quadroxalate (sel d'oseille), dans beaucoup de plantes marines à l'état d'oxalate de soude, dans les lichens et dans certains calculs urinaires à l'état d'oxalate de chaux.

Propriétés. — C'est un corps solide, qui se présente en prismes obliques à base rectangle, incolores, doués d'une saveur aigre.

L'acide oxalique est un agent toxique dangereux. Ce n'est pas un irritant, comme les autres acides; il exerce dans l'organisme une action énergique particulière.

Il se dissout dans son poids d'eau bouillante et dans 8 parties d'eau froide; il est soluble dans l'alcool. Il fond vers 100° dans son eau de cristallisation. Quand on le chauffe à 180°, il se sublime en partie; le reste se décompose en oxyde de carbone, en acide carbonique et en acide formique; nous avons vu que lorsqu'on le maintient longtemps vers 100° on n'obtient que ces deux derniers corps. Il ne peut pas subsister à l'état anhydre : aussi les corps avides d'eau le décomposent-ils. Nous savons que l'on prépare l'oxyde de carbone en traitant l'acide oxalique par l'acide sulfurique,

$$C^2O^3HO + SO^3,HO = CO + CO^2 + SO^3,2HO.$$

Les corps très-oxydants, comme l'acide hypochloreux, l'acide nitrique concentré, le bioxyde de manganèse, le transforment en acide carbonique. C'est en raison de cette oxydabilité qu'il réduit l'or de ses sels. Nous avons montré les liens qui le rattachent au glycol (1090).

Préparation. — En Suisse et dans la Forêt Noire, on le retire du *rumex acetosa* (grande oseille) et de certains autres *rumex*. On exprime ces plantes, on clarifie le jus en le chauffant avec de l'argile, puis on l'évapore à cristallisation. On redissout ces cristaux, qui sont formés par un mélange de bioxalate et de quadroxalate de potasse, et on traite la solution par de l'acétate de plomb. Il se forme un précipité d'oxalate de plomb, qu'on décompose par l'acide sulfurique; on sépare le sulfate de plomb insoluble, et l'on fait cristalliser l'acide oxalique.

L'acide naturel est loin de suffire à la consommation. On en prépare de grandes quantités en faisant bouillir 1 partie d'amidon avec 8 parties d'acide azotique étendu de 10 parties d'eau, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. On évapore jusqu'à cristallisation, et l'on débarrasse les cristaux d'acide nitrique par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Lorsque l'acide oxalique est pur il ne tache pas le papier en jaune, il se volatilise sans résidu, il se dissout en totalité dans l'alcool, et il ne donne pas dans les sels de baryte de précipité insoluble dans les acides.

En Angleterre, on le fabrique maintenant par un procédé beaucoup plus économique, qui consiste à chauffer de la sciure de bois vers 280° avec une dissolution de soude. On décompose ensuite par un acide l'oxalate de soude formé.

Usages. — Il sert dans les fabriques d'indiennes comme *rongeant*, c'est-à-dire pour dissoudre certains oxydes métalliques appliqués sur les étoffes. On l'utilise pour enlever les taches d'encre, pour nettoyer les cuivres, en raison de la solubilité de l'oxalate de fer et de l'oxalate de cuivre. Comme il dissout le bleu de Prusse, il sert à faire une encre bleue. Enfin, en médecine on l'emploie pour préparer des tablettes et des pastilles rafraîchissantes.

Oxalates. — L'acide oxalique est bibasique (89). En effet, il donne deux séries de sels bien définies,

$$MO, C^2O^3$$
$$MOHO, 2C^2O^3;$$

c'est pourquoi nous avons doublé sa formule. Ses sels deviennent alors

$2MO, C^4O^6$ — oxalates neutres,
$MOHO, C^4O^6$ — bioxalates.

La potasse fournit ces deux sels : le second se rencontre dans la nature mêlé à un autre sel, qui est le quadroxalate,

$$KO\,3HO, 2C^4O^6,$$

qu'on doit considérer comme un mélange de bioxalate et d'acide oxalique.

Ce mélange (sel d'oseille) est employé, au lieu d'acide oxalique, pour enlever les taches d'encre.

1124. **Oxalate d'ammoniaque.** — C'est un réactif souvent usité, car il sert à reconnaître les sels de chaux.

Soumis à l'action de la chaleur, il fournit divers produits : de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, du cyanogène, de l'ammoniaque et surtout de l'oxamide. Nous avons, à propos des éthers (1077), parlé de cette opération, faite pour la première fois, en 1830, par M. Dumas, qui a eu pour résultat non-seulement la découverte d'un seul corps, mais celle des *amides* en général, composés dont on ne soupçonnait pas l'existence. La réaction est très-simple :

$$2\,(Az\,H^4\,O),\,C^4\,O^6 = 4\,H\,O + \underbrace{C^4\,O^4\,Az^2\,H^4}_{\text{Oxamide.}}.$$

Le bioxalate d'ammoniaque dans les mêmes conditions se dédouble d'une façon analogue (M. Balard) :

$$Az\,H^4\,O\,H\,O,\,C^4\,O^6 = 2\,H\,O + \underbrace{C^4\,O^5\,Az\,H^2}_{\text{Acide oxamique.}},\,H\,O.$$

Acides amidés. — L'acide oxamique est le type d'une classe de corps qu'on nomme les acides *amidés*, parce qu'on admet qu'ils renferment le radical $Az\,H^2$ (*amidogène*). M. Cahours a fait sur ces acides des recherches très-intéressantes, desquelles il résulte que le glycocolle (sucre de gélatine) doit être considéré comme de l'acide *acétamique*, $C^4\,H^2\,(Az\,H^2)\,O^3$, H O, c'est-à-dire comme de l'acide acétique dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent du radical ($Az\,H^2$); que l'*alanine*, corps dérivé de l'aldéhyde, est de l'acide propionamique, $C^6\,H^4\,(Az\,H^2)\,O^3$, H O.

On reconnaît les oxalates à ce qu'ils se décomposent tous, comme l'acide oxalique, en acide carbonique et en oxyde de carbone. Celui-ci se dégage seul si le carbonate est indécomposable par la chaleur (oxalate alcalin). Dans le cas contraire, il se produit de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique à volumes égaux, et l'on obtient un résidu d'oxyde ou de métal.

Les oxalates sont insolubles, sauf les sels alcalins.

* ACIDE SUCCINIQUE,

$$C^8 H^4 O^6, 2HO = 118 = 1475.$$

1125. Le succin (ambre jaune), qui a donné son nom à cet acide, servait autrefois à le préparer. Lorsqu'on soumet le succin à la distillation sèche, cet acide se condense (sel volatil de succin) à la partie supérieure des vases, et il distille un liquide aqueux (esprit volatil de succin) et une huile (huile volatile de succin) qui entraîne de l'acide succinique.

Cet acide se rencontre dans la laitue vireuse et dans l'absinthe. Il se produit dans la fermentation alcoolique.

M. Simpson a fait voir dans ces temps derniers que cet acide pouvait s'obtenir avec le cyanure d'éthylène (éther du glycol), par une réaction analogue à celle qui permet de préparer l'acide acétique et ses homologues (1115) avec les cyanures de méthyle, d'éthyle, etc.

Ce cyanure sous l'influence de la potasse fixe 8 équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^4 H^4 (C^2 Az)^2}_{\text{Cyanure d'éthylène.}} + 8HO = 2\,\underbrace{(Az H^4 O), C^8 H^4 O^6}_{\text{Succinate d'ammoniaque.}}.$$

Enfin, on est arrivé à le préparer avec l'acide malique et l'acide tartrique en chauffant pendant huit à dix heures ces corps dans des tubes scellés avec de l'acide iodhydrique (Schmidt) :

$$\underbrace{C^8 H^6 O^{10}}_{\text{Acide malique.}} + 2HI = I^2 + 2HO + C^8 H^6 O^8.$$

$$\underbrace{C^8 H^6 O^{12}}_{\text{Acide tartrique.}} + 4HI = I^4 + 4HO + C^8 H^6 O^8.$$

On réalise la transformation inverse par l'action de la potasse sur l'acide succinique monobromé et sur l'acide succinique bibromé :

$$\underbrace{C^8 H^5 Br O^8}_{\text{Acide succinique monobromé.}} + KO, HO = \underbrace{C^8 H^6 O^{10}}_{\text{Acide malique.}} + K Br.$$

$$\underbrace{C^8H^4Br^2O^8}_{\text{Acide succinique bibromé.}} + 2KO,HO = \underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Acide tartrique.}} + 2KBr.$$

(MM. Kekulé, Perkin et Duppa.)

Par conséquent on sait maintenant produire de toutes pièces trois acides végétaux, l'acide succinique, l'acide malique et l'acide tartrique.

* ACIDE MALIQUE,

$C^8H^4O^8, 2HO$ 134 = 1675.

1126. Nous venons, à propos de l'acide succinique, d'indiquer les deux principales réactions de l'acide malique.

Il existe dans la plupart des fruits comestibles. Il est très-abondant dans les fraises, les framboises, les groseilles et dans les fruits du sorbier des oiseaux. Il se trouve dans les feuilles de tabac à l'état de malate de chaux.

Il est solide, difficilement cristallisable, déliquescent, très-acide. Il fond à 85°, il est soluble dans l'alcool; sa solution aqueuse ne précipite pas l'eau de chaux.

L'acide retiré des fruits est lévogyre; l'acide artificiel est inactif sur la lumière polarisée.

A la distillation sèche, il donne de l'acide *maléique*, ou son isomère l'acide *paramaléique*, qui est identique avec l'acide *fumarique* (de la fumeterre) et avec l'acide *bolétique* (du bolet),

$$C^8H^4O^8\,2HO = 2HO + \underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Acide maléique.}}.$$

L'acide malique est bibasique. Le malate neutre d'ammoniaque se change, par la perte de deux équivalents d'eau, en un acide amidé, l'acide *aspartique* :

$$\underbrace{2(AzH^4O)C^8H^4O^8}_{\text{Malate d'ammoniaque.}} = 2HO + \underbrace{AzH^4O,C^8H^6AzO^7}_{\text{Aspartate d'ammoniaque.}}.$$

On trouve dans les germes des pois, des haricots, des lentilles, des pommes de terre, dans les pousses d'asperges,

dans le bois de réglisse, dans la racine de guimauve une matière nommée *asparagine*, qui a la composition de l'*amide de l'acide malique*, $C^8H^7Az^2O^5$, HO. On a en vain essayé de l'obtenir par la distillation du malate d'ammoniaque, c'est-à-dire par le procédé général qui donne l'oxamide et les autres amides. Mais M. Piria a réalisé la transformation inverse, par l'action prolongée des acides sur l'asparagine,

$$\underbrace{C^8H^7Az^2O^5, HO}_{\text{Asparagine.}} + 4HO = \underbrace{(AzH^4O)^2\,C^8H^4O^8}_{\text{Malate d'ammoniaque.}}.$$

Pour préparer l'acide malique on exprime les fruits encore verts du sorbier des oiseaux, on clarifie le jus, on le filtre, et on ajoute à la liqueur de l'acétate de plomb. On lave le malate de plomb, et on le décompose par l'acide sulfurique étendu.

ACIDE TARTRIQUE,

$$C^8H^4O^{10}\,2HO = 150 = 1875.$$

1127. **État naturel. Préparation.** — Cet acide, découvert par Scheele, en 1770, se trouve dans le jus de raisin, et se précipite au fond des tonneaux de vin, à l'état de bitartrate de potasse souillé par des matières colorantes du vin (*tartre*). On le purifie en le faisant bouillir avec de l'eau et de l'argile, qui s'empare de la matière colorante, et l'on obtient du bitartrate pur, connu sous le nom de *crême de tartre*.

On ajoute à cette dissolution du carbonate de chaux, qui précipite la moitié de l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux,

$$2(KO\,HO, C^8H^4O^{10}) + 2CaO\,CO^2 = \underbrace{2(CaO), C^8H^4O^{10}}_{\text{Tartrate de chaux.}} + \underbrace{2(KO), C^8H^4O^{10}}_{\text{Tartrate neutre de potasse.}} + 2HO\,2CO^2.$$

On recueille le tartrate de chaux, et l'on verse du chlorure de calcium dans la liqueur. L'autre moitié d'acide tartrique, qui s'y trouve à l'état de tartrate neutre de potasse, se précipite sous forme de tartrate de chaux, qu'on réunit au précédent,

$$2(KO), C^8H^4O^{10} + 2(CaCl) = 2(KCl) + 2(CaO,)C^8H^4O^{10}.$$

On lave le tartrate de chaux, et on le décompose en présence de l'eau par une quantité convenable d'acide sulfurique étendu. On sépare le sulfate de chaux, qui se précipite, et l'on fait cristalliser l'acide tartrique par évaporation de la liqueur.

Reproduction de l'acide tartrique. — M. Liebig a constaté dernièrement que le sucre de lait traité par l'acide azotique fournit une petite quantité d'acide tartrique.

1128. **Propriétés.** — Ce corps cristallise en prismes transparents obliques à base rhombe, solubles dans l'eau, doués d'une saveur très-acide. Sa dissolution est dextrogyre.

L'acide tartrique chauffé vers 160° fournit deux acides isomères, les acides *méta* et *iso*-tartrique. A 190° il donne de l'acide tartrique anhydre, et vers 250° à 300° il produit de l'acide pyrotartrique,

$$2C^8H^6O^{12} = 4HO + 6CO^2 + \underbrace{C^{10}H^8O^8}_{\text{Acide pyrotartrique.}}.$$

Caractères distinctifs. — Sa solution précipite l'eau de chaux, mais un excès d'acide redissout le précipité ; elle ne précipite pas le chlorure de calcium : ces caractères le distinguent de l'acide oxalique. Sa solution concentrée produit dans les sels de potasse un précipité cristallin de crême de tartre, qui se forme par l'agitation.

Usages. — L'acide tartrique est employé en teinture comme rongeant (1123).

On prépare un sirop agréable avec 1 partie d'acide tartrique, 2 parties d'eau, et 50 parties de sucre. Cet acide sert à faire l'eau de Seltz sur les tables dans l'appareil Briet.

1129. **Tartrates.** — L'acide tartrique est un acide bibasique, dont les sels ont pour formules :

$$2MO, C^8H^4O^{10}, \text{ tartrate neutres,}$$
$$MOHO, C^8H^4O^{10}, \text{ bitartrates.}$$

Le bitartrate de potasse (*crême de tartre*) est employé en médecine comme rafraîchissant ; il sert à préparer le carbonate de potasse, les flux blanc et noir, les divers tartrates. Pour produire le tartrate neutre, on verse peu à peu

du carbonate de potasse dans la solution de bitartrate jusqu'à ce que la liqueur soit neutre au tournesol.

Tartrate de potasse et de soude (*sel de Seignette*), $KONaO, C^8H^4O^{10} + 5HO$. — Ce sel forme très-facilement de magnifiques cristaux prismatiques; on l'emploie en médecine comme purgatif, à la dose de 30 à 60 grammes. Pour le préparer on porte à l'ébullition un mélange de :

Crême de tartre.	4
Carbonate de soude cristallisé. .	3
Eau.	12.

On filtre, et l'on abandonne à la cristallisation.

On emploie en médecine le tartrate de protoxyde de fer, $2FeO, C^8H^4O^{10} + 2HO$, et un tartrate double de potasse et de fer, $(KOFe^2O^3), C^8H^4O^{10}$. Ce dernier a de grands avantages sur les sels de fer ordinaires ; il est très-soluble, et cependant il ne possède qu'à un faible degré la saveur désagréable des sels de fer ; les alcalis n'en précipitent pas l'oxyde de fer. Pour le préparer on fait dissoudre à saturation de l'hydrate de peroxyde de fer humide dans une solution chaude de crême de tartre, et l'on évapore à sec à une basse température. L'*extrait de Mars*, le *tartre martial*, le *tartre chalybé*, les boules de *Mars* et *de Nancy* ont pour principes actifs les tartrates de fer.

1130. **Émétiques.** — On donne ce nom à des tartrates dans lesquels un des deux équivalents de protoxyde est remplacé par un équivalent d'oxyde SbO^3, BoO^3, etc. Une pareille substitution est un phénomène très-singulier. L'histoire des émétiques présente une autre particularité : lorsque les émétiques sont déshydratés ils ont la propriété de perdre encore deux équivalents d'eau si on les porte à une température convenable ; par conséquent les émétiques desséchés ne contiennent plus d'acide tartrique.

Émétique d'antimoine ou *émétique ordinaire*, $KOSbO^3, C^8H^4O^{10} + 2HO$. — Ce sel est incolore, sans odeur, doué d'une saveur âcre ; il cristallise en octaèdres ou en tétraèdres transparents, qui s'effleurissent à l'air. Il est soluble dans 2 parties

d'eau bouillante et dans 14 parties d'eau froide. L'eau ordinaire en sépare lentement l'oxyde d'antimoine. Le quinquina et en général les plantes astringentes en précipitent l'oxyde d'antimoine à l'état d'un composé insoluble. Aussi l'effet vomitif de ce sel est-il neutralisé par la noix de galle et par la poudre de quinquina.

L'émétique devient anhydre à 100°. Chauffé à 228° il perd encore 2 équivalents d'eau, et par conséquent il ne contient plus d'acide tartrique ; cependant l'action de l'eau régénère l'émétique.

Les acides, les bases fortes, détruisent ce corps. Avec les solutions salines métalliques il se forme, par double décomposition, des émétiques dans lesquels l'oxyde métallique est substitué à la potasse.

Préparation. — On fait bouillir pendant une heure,

10 parties d'oxyde d'antimoine, SbO^3,
12 — de crême de tartre,
100 — d'eau.

On filtre et l'on fait cristalliser.

On sait que ce corps est un vomitif qui a joui, dans le siècle dernier surtout, d'une très-grande vogue.

1131. *Crême de tartre soluble*, $KO\,BoO^3, C^8H^4O^{10}$. — Ce sel est blanc, incristallisable, d'une saveur très-aigre, soluble dans l'eau en toutes proportions. Pour le préparer on fait bouillir

4 parties de crême de tartre,
1 — d'acide borique,
24 — d'eau,

et l'on évapore jusqu'à ce que la masse devienne très-épaisse.

Acide paratartrique ou racémique, acide tartrique gauche.

1132. M. Kestner de Thann retira du tartre de certains vins du Midi une sorte d'acide tartrique jouissant de quelques propriétés spéciales. Ainsi, il renferme un équivalent d'eau de cristallisation, il est moins soluble que l'acide tartrique, ses

sels sont au contraire plus solubles que les tartrates, et le précipité qu'il donne avec les sels de chaux ne se dissout pas dans un excès de l'acide.

M. Pasteur, ayant eu à sa disposition une petite quantité de ce corps, fit les observations suivantes.

Cet acide et ses sels sont sans action sur la lumière polarisée, — tandis que l'acide tartrique ordinaire est *dextrogyre*.

Il forme des cristaux symétriques, — tandis que l'acide tartrique donne des cristaux hémiédriques (45).

Si l'on examine avec soin les cristaux de paratartrate double de soude et d'ammoniaque, on reconnaît : 1° qu'ils sont tous hémiédriques, 2° que ces cristaux sont de deux espèces; les uns sont superposables parfaitement, tandis que les autres ne sont que symétriques aux premiers, c'est-à-dire que si l'on place devant une glace les cristaux d'une des espèces on a exactement l'image des autres.

M. Pasteur a trié avec soin ces cristaux, et il a constaté les faits suivants : 1° La dissolution des uns dévie à droite le plan de polarisation, la dissolution du même poids des autres opère à gauche une déviation *précisément égale*. 2° L'acide retiré de chacune de ces espèces de cristaux se comporte de la même façon que ses sels. L'acide qui dévie à droite est identique à l'acide tartrique ordinaire : c'est l'acide *dextro-racémique*. Son isomère dévie à gauche : on l'appelle l'acide *lévoracémique*. 3° Quand on mêle des dissolutions de ces acides contenant le même poids de chacun d'eux la température s'élève, la dissolution obtenue est inactive sur la lumière polarisée : c'est de l'acide *racémique*.

1133. **Reproduction de l'acide racémique.** — 1° On chauffe à 170° pendant cinq heures du tartrate ordinaire (*droit*) de cinchonine : il se forme, outre l'acide racémique, une petite quantité d'une quatrième variété d'acide tartrique, qui est inactive comme l'acide racémique, mais qui ne se dédouble pas comme lui.

2° Quand l'acide succinique se change en acide tartrique (1125), c'est la variété paratartrique (*racémique*) qui prend naissance.

3° Cet acide s'obtient encore par l'oxydation de la mannite et de la dulcine, substances qui sont elles-mêmes inactives (M. Carlet).

Reproduction de l'acide lévoracémique. — Si l'on place dans une solution de racémate d'ammoniaque contenant des matières albuminoïdes un ferment nommé le *penicillum glaucum*, l'acide droit disparaît en entier et l'acide gauche reste tout à fait inaltéré.

ACIDE LACTIQUE,

$$C^6H^6O^6 = 90 = 1125.$$

1134. **État naturel et préparation.** — Cet acide est très-répandu dans les produits naturels. On le trouve dans les muscles, dans le sang, dans le suc gastrique, dans l'urine ; dans la ciguë, dans la douce-amère, dans la noix vomique, etc. Enfin, il se produit dans un grand nombre de matières alimentaires en fermentation, dans les jus de betterave, dans la choucroute, dans le petit-lait ; c'est lui qui se forme dans le lait, et qui en détermine la coagulation. Dans ces circonstances, l'acide lactique se développe aux dépens du sucre sous l'influence d'un ferment particulier, le ferment *lactique*, et l'on tire parti de cette circonstance pour le préparer. On abandonne à une température de 25° à 30° un mélange de deux litres de lait écrémé, de 250 grammes de glucose, et de 200 grammes de craie pulvérisée. Le but de la craie est de saturer l'acide lactique au fur et à mesure de sa production (sans cette précaution la fermentation s'arrêterait). Au bout d'une douzaine de jours, on évapore la liqueur à consistance sirupeuse : il se dépose du lactate de chaux, qu'on décompose par l'acide oxalique ; on filtre pour séparer l'oxalate calcaire, et l'on évapore.

Reproduction de l'acide lactique. — MM. Friedel et Machuca ont obtenu l'acide lactique par l'oxydation de l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, préalablement modifié par le brome. Inversement, la désoxydation de l'acide lactique produit l'acide propionique (M. Lautemann).

L'acide lactique est au propylglycol ce que l'acide glycollique (1090) est au glycol,

$$\left.\begin{matrix} C^6 H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 \text{ propylglycol} \qquad \left.\begin{matrix} C^6 H^4 O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 \text{ acide lactique.}$$

Le deuxième terme d'oxydation du propylglycol, correspondant à l'acide oxalique, est encore inconnu.

Ce corps amené à son maximum de concentration se présente sous forme d'un liquide incristallisable et sirupeux, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

A 150° il se transforme en une substance amorphe, très-amère, très-peu soluble dans l'eau, appelée quelquefois acide lactique *anhydre*, $C^{12} H^{10} O^{10}$. A 250° ce composé perd encore de l'eau, et se change en un autre corps, $C^{12} H^8 O^8$, cristallisable, fusible vers 107° et bouillant à 250°.

On a tenté en médecine d'utiliser la propriété que possède l'acide lactique de dissoudre le phosphate de chaux pour faire disparaître certains calculs de la vessie.

Les lactates alcalins sont déliquescents, les autres sont cristallisables. Le *lactate de fer* est employé en médecine Pour le préparer, on dissout 1000 parties de lactate de chaux dans 2 fois son poids d'eau bouillante, et l'on y ajoute 900 parties de vitriol vert. Le lactate de fer cristallise par refroidissement; les dragées de Gélis et Conté renferment 5 centigrammes de ce sel.

ACIDE CITRIQUE,

$$C^{12} H^5 O^{11}\, 3\,HO + 2\,Aq = 210 = 2625.$$

1135. **État naturel. Extraction.** — Cet acide existe dans un grand nombre de fruits acidulés et sucrés, et surtout dans le jus du citron. Pour l'en extraire, on clarifie le jus par du blanc d'œuf, et l'on fait bouillir avec de la craie le liquide filtré. Il se précipite du citrate de chaux, qu'on lave et qu'on décompose par l'acide sulfurique; on filtre pour séparer le sulfate de chaux, et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce que l'acide citrique cristallise.

Propriétés. — Il cristallise en prismes à base rhombe qui sont incolores, doués d'une saveur agréable très-acide, transparents, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Il se déshydrate à 100°. Quand on le chauffe au point où il se produit des vapeurs blanches, il reste dans la cornue un acide, nommé acide *aconitique* ou *équisétique*, parce qu'il se trouve (à l'état de sel de chaux) dans l'*aconit napel* et dans les *prêles*,

$$C^{12}H^{8}O^{14} = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{12}}_{\text{Ac. aconitique.}} + 2HO.$$

L'acide aconitique porté à 160° fournit de l'acide *itaconique*, et enfin ce dernier chauffé à son tour donne un acide isomère, l'acide citraconique,

$$C^{12}H^{6}O^{12} = \underbrace{C^{10}H^{6}O^{8}}_{\text{Ac. itaconique.}} + 2CO^{2}.$$

L'acide citrique se distingue de l'acide tartrique en ce qu'il ne précipite pas les sels de potasse et qu'il ne trouble pas l'eau de chaux à froid.

C'est un acide tribasique, comme l'acide phosphorique ordinaire, car il donne avec chaque base trois séries de sels.

On utilise en médecine le citrate de peroxyde de fer et deux citrates ammoniacoferriques.

TANNIN OU ACIDE TANNIQUE.

1136. On nomme ainsi différents corps, doués d'une saveur styptique, astringente, qui forment avec les persels de fer des composés vert ou bleu foncé, et qui changent la peau en cuir. Le tannin du chêne, étudié par M. Pelouze, est le seul bien connu; les tannins du bois jaune, du café, du cachou, ont des propriétés différentes.

Extraction. — Le tannin du chêne existe surtout dans l'écorce de cet arbre et dans la *noix de galle*, excroissance qui se forme sur les feuilles de chêne à la suite de la piqûre d'un insecte (*cynips*).

On place dans l'allonge d'un appareil à déplacement (*fig.* 361) un tampon de coton, puis de la noix de galle concassée, et on y

(Fig. 361.)

fait passer à plusieurs reprises de l'éther du commerce, produit qui est toujours aqueux. On trouve au fond de la carafe deux couches liquides : la supérieure est de l'éther privé d'eau, et celle qui est au-dessous est formée par une solution de tannin dans l'eau de l'éther. On évapore ce dernier liquide dans une étuve à une température peu élevée, et l'on obtient une masse amorphe, inodore, jaunâtre, très-astringente.

Le tannin précipite la plupart des solutions salines et des alcalis organiques. Il forme avec l'albumine, avec la gélatine, avec la peau, des matières imputrescibles. Le tannin en solution abandonné à lui-même fermente et se change en acide *gallique*, $C^{14}H^{6}O^{10}$, composé qu'on prépare beaucoup mieux en faisant bouillir le tannin avec de l'acide sulfurique étendu :

$$C^{54}H^{22}O^{34} + 8HO = 3(\underbrace{C^{14}H^{6}O^{10}}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}).$$

Cette production de glucose rattache le tannin aux composés que nous avons étudiés sous le nom de glucosides (1048).

1137. **Acide gallique,** $C^{14}H^6O^{10}$. **Acide pyrogallique,** $C^{12}H^6O^6$. — L'acide gallique est un corps qui cristallise en prismes soyeux; il précipite les persels de fer comme le tannin. A 210° l'acide gallique se décompose :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^{10}}_{\text{Acide gallique.}} = \underbrace{C^{12}H^6O^6}_{\text{Acide pyrogallique.}} + 2CO^2.$$

L'acide pyrogallique se sublime en belles aiguilles. Il est très-soluble dans l'eau. Ce corps n'a pas, à proprement parler, les propriétés d'un acide; il se comporte comme un agent réducteur, et on l'utilise constamment en photographie pour cet usage. Il absorbe énergiquement l'oxygène au contact des alcalis, en prenant une teinte brune; on tire parti de cette propriété pour analyser l'air.

1138. **Emplois du tannin. Encre.** — On fait bouillir quelque temps 1 kilogramme de noix de galle dans 15 litres d'eau, et on filtre la liqueur. On y introduit 500 grammes de gomme arabique, puis 500 grammes de vitriol vert dissous dans 2 litres d'eau, enfin on donne du brillant au produit avec un peu de sucre. Souvent, on y ajoute du sulfate de cuivre.

2° **Tannage.** — 1° *Débourrage.* Les peaux bien lavées sont mises à macérer dans un lait de chaux. Après cette opération, le poil se détache facilement; on l'enlève avec des couteaux.

2° *Gonflement.* On plonge les peaux épilées dans des solutions de tan aigri par le contact de l'air longtemps prolongé (*jusée*). Il se produit un commencement de tannage.

3° *Tannage proprement dit.* — On introduit les peaux dans de grandes fosses, en ayant soin de les séparer par de l'écorce de chêne pilée (*tan*); on arrose le tout, et on l'abandonne dans ces fosses pendant dix, quinze mois, et plus, selon l'épaisseur de la peau, en ayant soin de renouveler le *tan* tous les trois mois.

(1) A partir de la page suivante nous supprimons les astérisques. Les candidats à l'école forestière ne seront interrogés sur aucune des matières que nous allons examiner, sauf la quinine.

ALCALIS ORGANIQUES OU ALCALOÏDES.

1139. La découverte des alcaloïdes date du commencement de ce siècle. La première indication sur leur existence a été donnée en 1803, par Derosne, qui annonça que l'opium renfermait une substance alcaline. On n'y attacha pas d'importance, parce que l'on attribua cette alcalinité à de l'ammoniaque ; et c'est seulement en 1816 que Sertuerner retira de l'opium une substance cristallisée bien définie, à laquelle on ne pouvait hésiter à reconnaître les caractères alcalins.

Cette découverte fut rapidement suivie de beaucoup d'autres, parmi lesquelles la plus célèbre est celle de la quinine, réalisée en 1820, par MM. Pelletier et Caventou.

En 1840 un nouveau pas fut fait : M. Fritsche produisit *artificiellement* une base organique, et les chimistes ont suivi cette voie avec un tel succès que l'on connaît aujourd'hui des méthodes générales qui ont amené, et qui amèneront à coup sûr, la production d'une foule d'autres alcaloïdes.

1140. Les alcaloïdes renferment de l'azote. Les uns sont oxygénés, d'autres ne contiennent pas d'oxygène ; les premiers sont généralement fixes, les seconds sont au contraire volatils. Ils sont généralement insolubles ou à peine solubles dans l'eau; ils se dissolvent d'ordinaire dans l'alcool et dans l'éther. Leur saveur est amère, leur action sur l'organisme très-énergique.

Les alcalis organiques se rapprochent beaucoup de l'ammoniaque par leurs réactions et par leur constitution : ainsi, 1° ils s'unissent directement aux hydracides; 2° ils ne forment pas des sels avec les oxacides anhydres, la présence d'un équivalent d'eau étant indispensable; 3° ils donnent avec le bichlorure de platine des chloroplatinates jaunes, peu solubles dans l'eau.

Le chlore et le brome les attaquent, pour donner des pro-

duits de substitution ; l'iode en fournit aussi, mais il est des cas où ce corps s'ajoute à la molécule et produit de véritables iodures de ces bases.

En général, les sulfates, les azotates, les chlorhydrates et les acétates sont solubles dans l'eau ; tandis que les oxalates, les tartrates et les tannates y sont à peu près insolubles.

Les uns, tels que la quinine, la strychnine, etc., précipitent par les bicarbonates alcalins en présence de l'acide tartrique ; les autres, comme la cinchonine, la brucine, ne donnent pas de précipités dans cette circonstance.

Les alcaloïdes se rencontrent dans les végétaux appartenant aux familles botaniques les plus diverses ; les plus importants sont ceux qu'on retire des quinquinas, des papavéracées, des strychnées, et des solanées.

Les alcaloïdes existent ordinairement dans les végétaux à l'état de sels dont l'acide est organique. Pour les extraire, on traite par un acide minéral (chlorhydrique, sulfurique) les parties du végétal où l'alcali se localise : l'alcaloïde se dissout. Lorsqu'il est fixe et insoluble on le précipite par une base minérale (ammoniaque, potasse, chaux) ; quand il est volatil on le distille avec une de ces bases, ou bien on agite l'extrait du végétal avec de la potasse et de l'éther.

ALCALIS ORGANIQUES NATURELS.

ALCALOÏDES DES QUINQUINAS.

QUININE,

$$C^{40}H^{24}Az^2O^4 = 324 = 4050.$$

1141. Cette base a été découverte par Pelletier et Caventou, en 1820. Elle constitue une masse blanche, le plus souvent amorphe, mais qu'on peut obtenir cependant en petits prismes à six pans.

Elle contient six équivalents d'eau, qu'elle perd à 120° lorsqu'on la fond ; elle se dissout dans 250 parties d'eau bouil-

lante, et dans 400 parties d'eau froide; elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ces dissolutions sont amères et lévogyres.

Lorsqu'on chauffe cette base avec une solution concentrée de potasse, elle dégage de l'hydrogène et elle fournit une base, la *quinoléine*, $C^{36}H^{14}Az^2$.

La quinine se reconnaît à la réaction suivante : sa solution verdit quand, après l'avoir saturée par un acide étendu, on la traite par du chlore, puis par quelques gouttes d'ammoniaque.

Elle produit directement des sels cristallisables dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; les alcalis minéraux en précipitent la quinine. Si l'on emploie l'ammoniaque, il ne faut pas agir à la température de l'ébullition, parce que dans ces conditions la quinine décompose les sels ammoniacaux. Le tannin précipite la quinine.

1142. **Sulfate de quinine.** — On en connaît deux : un sulfate neutre et un bisulfate. Le premier, $C^{40}H^{24}Az^2O^4HO,SO^3+7HO$, est seul employé; il cristallise en aiguilles fines ou en houppes soyeuses, qui sont phosphorescentes quand on les chauffe; il s'effleurit en perdant de l'eau.

Il faut 30 parties d'eau bouillante et 740 parties d'eau froide pour en dissoudre une; il est beaucoup moins soluble dans l'eau froide, mais il se dissout bien dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique, parce que le bisulfate est beaucoup plus soluble. Il est très-soluble, surtout à chaud, dans l'alcool. Ces dissolutions ont une saveur très-amère, et elles sont lévogyres.

Préparation du sulfate de quinine et de la quinine. — On a l'habitude de dire qu'il existe trois sortes de quinquinas : 1° le quinquina jaune, qui contient surtout de la quinine; 2° le quinquina gris, qui ne renferme guère que de la cinchonine; et 3° le quinquina rouge, dans lequel se trouve un mélange de ces deux alcaloïdes. C'était vrai dans l'origine, mais aujourd'hui l'on trouve dans le commerce des variétés de quinquina extrêmement nombreuses.

On se procure de l'écorce de quinquina jaune, dit *royal* ou *calisaya*. On la broie grossièrement, et on la fait macérer avec

huit fois son poids d'eau contenant par kilogramme de quinquina 60 grammes d'acide chlorhydrique. Le lendemain on fait bouillir pendant deux heures, puis on recommence un second et un troisième traitement tout semblable en n'employant que 30 grammes d'acide, dans les quinquinas. Les bases sont en combinaison avec un acide particulier, l'acide *quinique*; elles entrent en dissolution dans l'acide minéral pendant cette première partie de l'opération.

On ajoute aux liqueurs, jusqu'à ce qu'elles soient alcalines, du lait de chaux, qui précipite la quinine ainsi que diverses matières résineuses et colorantes. On lave, on exprime, puis on dessèche le dépôt à une température peu élevée, et on le traite à quatre ou cinq reprises par de l'alcool à 86° bouillant. On distille l'alcool aux trois quarts, on ajoute au résidu un très-léger excès d'acide sulfurique, on décolore la liqueur par le noir animal, et on l'abandonne à la cristallisation.

La cinchonine reste dans les eaux mères, parce que son sulfate est très-soluble.

Pour préparer la quinine on décompose le sulfate par l'ammoniaque; l'alcaloïde se précipite à l'état amorphe. On l'obtient cristallisé en abandonnant à l'évaporation spontanée sa dissolution dans l'alcool à 90°.

Emplois. — Le quinquina, la quinine, et surtout le sulfate de quinine sont employés comme fébrifuges.

Les quinquinas peuvent contenir outre la quinine les alcaloïdes suivants :

la quinoïdine.	$C^{40}H^{24}Az^2O^4 + 4HO$
la cinchonine	$C^{40}H^{24}Az^2O^2$
la cinchonidine.	$C^{40}H^{24}Az^2O^2$
l'aricine ou cinchovatine . .	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$.

CINCHONINE,

$$C^{40}H^{24}Az^2O^2 = 308 = 3850.$$

1143. Cette base est anhydre ; elle cristallise en prismes à quatre faces, incolores, très-amers, dépourvus d'odeur. Elle est susceptible de se fondre et de se volatiliser presque sans

se décomposer; elle est extrêmement peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante; elle se dissout dans l'alcool fort, et cette dissolution est dextrogyre; elle se dissout à peine dans l'éther froid.

Distillée avec de la potasse, elle fournit, outre la quinoléine, diverses autres bases analogues.

Elle donne avec le chlore et le brome de la cinchonine bichlorée et bibromée.

Ses sels sont en général plus solubles que ceux de la quinine, et l'on tire parti de cette propriété pour préparer la cinchonine. A cet effet, on verse dans les eaux mères desquelles le sulfate de quinine s'est déposé, de l'ammoniaque, qui précipite la cinchonine et le reste de la quinine. On redissout ces bases dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, en ajoutant un peu de noir animal, puis l'on évapore cette solution. Le sulfate de quinine cristallise le premier, et le sulfate de cinchonine reste dans les dernières eaux mères.

Il existe deux sulfates de cinchonine correspondant aux deux sulfates de quinine.

1144. **Essai du sulfate de quinine.** — Ce sel est souvent falsifié avec du sulfate de chaux, des résines, des corps gras, de la gomme, de la fécule, du sucre, du sulfate de cinchonine, de la salicine, etc.

S'il laisse un résidu lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine, le sel avait été mêlé à une matière minérale;

S'il ne se dissout pas en entier dans l'eau bouillante, il renferme de l'amidon, de la fécule, des corps gras, etc.;

Si, se dissolvant dans l'eau, il ne se dissout pas dans 60 parties d'alcool à 21°, il contient de la gomme ou du sulfate de cinchonine;

S'il brûle en donnant l'odeur du caramel, ou s'il noircit en présence de l'acide sulfurique, il est falsifié avec du sucre;

S'il se colore en rouge au contact de l'acide sulfurique, il est fraudé avec de la salicine (1049).

Il doit se dissoudre dans l'alcool à 35°. Lorsqu'on verse dans cette solution de l'eau de baryte pour précipiter la quinine, qu'on filtre, qu'on sature l'eau de baryte par l'acide

sulfurique, et enfin qu'on évapore la liqueur, on trouve un résidu si le sel contient un certain nombre des substances étrangères citées plus haut, et notamment du sucre et de la mannite.

Le sulfate de quinine commercial renferme toujours, sans qu'il y ait de fraude, 3 p. 100 environ de sulfate de cinchonine ; mais on force souvent cette dose.

Pour reconnaître la présence de cette base ainsi que celle de la quinoïdine, on place dans un tube bouché par un bout

1 gramme de sulfate de quinine,
10 centimètres cubes d'éther lavé,
2 — d'ammoniaque dissoute,

et l'on agite.

Quand il n'y a que de la quinine le liquide résultant est formé seulement de deux couches liquides superposées.

Lorsqu'il y a de la cinchonine cet alcali surnage la couche ammoniacale ; il ne doit y former qu'une couche très-mince. On déterminera la proportion de cette base en évaporant la solution éthérée, ce qui donnera la quinine, puis on fera le même essai en remplaçant l'éther par le chloroforme, qui dissout les deux bases. On obtiendra par l'évaporation du chloroforme le poids de la quinine et de la cinchonine réunies, et, par la différence entre ce poids et le poids de la quinine seule, la proportion de cinchonine.

Dans le cas où le sel contiendrait de la quinoïdine, l'éther la précipiterait avec la cinchonine ; mais on reconnaîtrait sa présence en forçant la proportion d'éther : la quinoïdine se dissoudrait.

Le procédé suivant, basé sur la solubilité de l'oxalate de quinoïdine, a été donné par MM. Bussy et Guibourt. On dissout 1 gramme du sulfate dans 30 grammes d'eau chaude, on verse dans la liqueur de l'oxalate d'ammoniaque, et l'on filtre ; s'il y a de la quinoïdine la liqueur sera amère, et l'ammoniaque en précipitera cet alcaloïde.

1145. **Essai des quinquinas.** — On prend un kilogramme de quinquina réduit en poudre grossière. On le fait bouillir pen-

dant une demi-heure avec une suffisante quantité d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique (eau 100 parties, acide 20), et on passe sur une toile. On recommence la même opération une seconde et une troisième fois, en ayant soin de ne mettre que 15 p. 100 d'acide avec l'eau. On fait évaporer les liqueurs des deux dernières décoctions de manière à n'avoir plus que la moitié du volume primitif (1). On précipite les liqueurs chaudes par un lait de chaux caustique, et on laisse déposer. La liqueur claire surnageante est enlevée avec un siphon, et le dépôt versé dans un sac de forte toile est soumis à la presse; on l'exprime graduellement et aussi fort que possible, de manière à obtenir un gâteau, qu'on égrène sur un tamis métallique de 24 mailles au centimètre carré. On traite ensuite par lixiviation avec l'alcool concentré bouillant. Quand la liqueur ne passe plus amère on s'arrête, et on distille pour retirer l'alcool employé. Il reste dans l'alambic un dépôt de quinine qui peut être mélangé d'une certaine quantité de cinchonine; cette dernière se reconnaît à ce que la masse renferme beaucoup de petits cristaux. Quand la cinchonine est abondante on la sépare en traitant le résidu par l'alcool faible (à 56 degr. centésim.), qui dissout la quinine et laisse presque toute la cinchonine. La solution de quinine est saturée par l'acide sulfurique faible, de manière à dépasser la neutralité, que l'on établit ensuite par un peu d'ammoniaque. La saturation opérée, les liqueurs sont soumises à une concentration convenable et rapide, qui permet d'obtenir le sulfate cristallisé par le refroidissement. Après vingt-quatre heures de repos le sulfate est recueilli et mis à la presse, sans passer par le noir animal, qui en ferait trop perdre. On peut le dessécher à la température ordinaire ou bien à l'étuve à 100°; mais alors il faut ajouter au poids obtenu 11 p. 100 d'eau.

Le sulfate ainsi obtenu n'est jamais blanc, il est toujours jaune; la petite quantité de matière colorante qui l'accompagne compense la perte inévitable de cette opération.

M. Personne.

(1) Il est important de n'avoir pas de trop grandes quantités de liqueurs, la quinine n'étant pas insoluble dans l'eau.

ALCALOÏDES DES PAPAVÉRACÉES.

L'opium est le suc des capsules du *papaver somniferum*. On en distingue trois sortes principales. L'*opium de Smyrne* nous arrive en masses souvent déformées, couvertes de semences de rumex, douées d'une odeur vireuse, d'une saveur âcre et amère, d'une couleur claire ; il renferme de 5 à 13 pour 100 de morphine. L'*opium de Constantinople* est en pains réguliers, aplatis, plus secs que les masses d'opium de Smyrne. Ces pains sont enveloppés d'une feuille de pavot de telle sorte que le pain semble partagé en deux par la nervure de cette feuille. Ils sont cassants, mais ils se ramollissent dans les doigts. L'odeur de cet opium est faible ; il ne contient que 5 à 8 pour 100 de morphine. L'*opium d'Alexandrie* est moins bon encore. Il se présente en petites masses aplaties, sèches, de couleur brune, d'odeur faible, portant à peine la trace de la feuille qui les a enveloppées ; il ne renferme que 2 à 6 pour 100 de morphine.

On a trouvé dans l'opium :

la morphine.	$C^{34}\,H^{19}\,Az\,O^{6}$
la narcotine.	$C^{46}\,H^{25}\,Az\,O^{14}$
la codéine.	$C^{36}\,H^{21}\,Az\,O^{6}$
la thébaïne.	$C^{38}\,H^{31}\,Az\,O^{6}$
la narcéine	$C^{46}\,H^{29}\,Az\,O^{18}$
la papavérine	$C^{40}\,H^{21}\,Az\,O^{8}$.

MORPHINE,

$$C^{34}\,H^{19}\,Az\,O^{6} + 2\,Aq = 303 = 3787{,}5.$$

1146. Cet alcaloïde a été découvert en 1816, par Sertuerner.

La morphine cristallise avec deux équivalents d'eau en prismes du système rhombique ; elle devient anhydre à 120°, en perdant sa transparence ; elle fond si l'on élève davantage sa température, et elle se décompose au dessus de 300°. L'eau froide et l'éther n'en dissolvent que des traces ; l'eau bouillante n'en prend guère qu'un centième, l'alcool ordi-

naire en dissout à chaud le vingtième de son poids environ. Ses dissolutions verdissent le sirop de violette, sont très-amères, et dévient à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

La morphine se dissout dans les alcalis sans subir d'altération ; elle se comporte à la fois comme une base et comme un agent réducteur.

L'acide nitrique la colore en rouge de sang ; la teinte jaunit à la longue.

Ses dissolutions communiquent aux persels de fer une teinte bleue.

L'acide iodique est énergiquement décomposé par la morphine ; la solution de cet acide devient brune par suite de la réduction de l'iode. En effet, si l'on triture une solution de morphine avec de l'empois d'amidon et quelques gouttes d'acide iodique dissous, on voit apparaître la couleur bleue de l'iodure d'amidon.

La morphine est une base énergique ; ses sels sont susceptibles de cristalliser. L'eau et l'alcool les dissolvent bien, ils sont très-peu solubles dans l'éther.

La potasse, la soude et l'ammoniaque donnent dans ces sels un précipité floconneux, qui devient cristallin à la longue. Ce précipité se dissout facilement dans un excès de potasse ou de soude. Les sels de morphine concentrés réduisent le chlorure d'or et le nitrate d'argent ; si l'on opère à chaud avec ce dernier sel, l'argent forme un beau miroir sur les parois du vase.

La noix de galle précipite les sels de morphine concentrés.

La morphine et ses sels sont de violents poisons.

Emplois. — La médecine utilise la morphine à petite dose pour produire des effets narcotiques. Les sels les plus employés sont l'acétate, le sulfate et le chlorhydrate de morphine.

Le *chlorhydrate*, $C^{34}H^{19}AzO^{6}, HCl + 6HO$, cristallise en houppes soyeuses, solubles dans 18 à 20 parties d'eau froide.

Le *sulfate de morphine*, $C^{34}H^{19}AzO^{6}HO, SO^{3} + 6Aq$, s'obtient comme le précédent, par la simple dissolution de la base dans l'acide ; il cristallise en aiguilles.

On administre ces sels en sirop.

L'acétate de morphine se prépare directement, comme le chlorhydrate et le sulfate. Il se décompose par l'évaporation de la liqueur en un mélange de morphine, d'acétate neutre et d'acétate acide; c'est pourquoi l'on tend à le rejeter de la pratique médicale, et l'on ajoute quelques gouttes d'acide acétique avant de le dissoudre.

CODÉINE,

$$C^{36}H^{21}AzO^{6} + 2\,Aq = 317 = 3962,5.$$

1147. Cette base cristallise dans le système rhombique.

Quand on la chauffe elle commence par perdre son eau de cristallisation, elle fond vers 150°, et elle se décompose à une température plus élevée.

Elle se dissout dans 20 parties d'eau bouillante et dans 80 parties d'eau froide. Elle est soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther; elle se dépose à l'état anhydre de sa solution dans ce dernier réactif.

Elle s'unit aux acides.

Caractères distinctifs. — La codéine et ses sels sont sans action sur

les sels de peroxyde de fer,
l'acide iodique.

Ils ne se colorent pas en rouge par l'acide nitrique.

Le précipité que ses sels donnent avec les alcalis ne se dissout pas dans la potasse ou la soude, mais se dissout dans l'ammoniaque.

La codéine se *dissout* très-bien dans l'éther; la morphine y est à peu près *insoluble*.

Emplois. — La codéine donne, suivant certains médecins, un sommeil paisible, qui n'est pas accompagné d'une fatigue de tête, comme cela arrive pour la morphine.

NARCOTINE,

$$C^{46}H^{25}AzO^{14} = 427 = 5337,5$$

1148. Cette base est plus faible que les précédentes; elle cristallise en prismes incolores, qui perdent 4 pour 100 de leur poids au-dessus de 100°, qui fondent à 170°, et qui se décomposent à une température plus élevée.

Elle se dissout très-bien dans l'éther, assez mal dans l'alcool, et elle est à peine soluble dans l'eau.

Caractères distinctifs. — La narcotine et ses sels sont sans action sur

les sels de peroxyde de fer
et l'acide iodique.

L'acide nitrique la colore en rouge.

Le précipité que ses sels donnent avec la potasse, la soude et l'ammoniaque n'est pas soluble dans un excès d'alcali.

La narcotine est *soluble* dans l'éther, tandis que la morphine y est à peu près *insoluble*.

Cet alcaloïde n'est plus guère employé en médecine.

1149. **Préparation des trois alcaloïdes précédents.** — On coupe l'opium par tranches, qu'on fait macérer dans sept à huit fois leur poids d'eau tiède; on les malaxe avec soin, on les exprime, et on répète sur ce marc deux ou trois fois la même opération.

On évapore ces liqueurs à consistance sirupeuse avec du carbonate de chaux pour saturer les acides libres, et l'on traite le résidu par une solution concentrée de chlorure de calcium.

L'opium contient, outre les alcaloïdes, un acide qu'on appelle acide *méconique*, dont le sel de chaux est *insoluble*.

Le chlorure de calcium se décompose en présence de ces corps et de l'eau : il en résulte du *méconate* de chaux insoluble et des chlorhydrates solubles des diverses bases. On filtre pour séparer le méconate calcaire et la matière colorante qu'il entraîne, et l'on évapore de nouveau le liquide.

Il se sépare des cristaux de chlorhydrate de morphine et de chlorhydrate de codéine; on les purifie en les redissolvant en présence du noir animal et en les faisant recristalliser, puis on traite leur dissolution par un excès d'ammoniaque : les deux bases se précipitent d'abord, mais l'excès d'ammoniaque redissout la codéine. On lave la morphine et on la purifie par des cristallisations dans l'alcool.

La codéine entraîne un peu de morphine, dont on la sépare par l'éther, après avoir reprécipité la base.

La morphine renferme un peu de narcotine, dont on la débarrasse par l'éther.

La majeure partie de la narcotine se trouve dans les eaux mères desquelles les chlorhydrates de morphine et de codéine se sont déposés. On traite ces résidus par de l'acide acétique, et on verse de l'ammoniaque dans la solution. La narcotine se précipite : on la débarrasse de morphine au moyen de l'éther, qui ne dissout pas cette dernière base.

Essai d'opium. — On délaye 15 grammes d'opium dans 60 grammes d'alcool à 71°, et on passe sur un linge; on exprime le marc, et on le reprend par 30 grammes du même alcool. On réunit les teintures dans un flacon à large ouverture, où l'on a pesé d'avance 4 grammes d'ammoniaque. Au bout de quarante-huit heures, la morphine et la narcotine ont cristallisé. On lave les cristaux sur un linge avec un peu d'eau, puis on les délaye dans l'eau, et on sépare par décantation la narcotine, qui est très-légère et qui reste en suspension. Pour plus de sûreté, il vaut mieux prendre tout le dépôt cristallisé, le sécher, le réduire en poudre et le reprendre par l'éther privé d'alcool, qui dissout la narcotine. On pèse la narcotine après l'avoir séchée. L'alcool d'où la morphine et la narcotine se sont précipitées en laisse déposer une nouvelle quantité si on l'expose à l'air dans un vase ouvert pendant quelques jours : il faut en tenir compte. (M. Guillermond.)

ALCALOÏDES DES STRYCHNÉES.

Cette famille fournit quatre alcaloïdes très-vénéneux :

la strychnine.	$C^{42}H^{22}Az^2O^4$
la brucine.	$C^{46}H^{26}Az^2O^8 + 8\,Aq$
l'igasurine.	
la curarine.	

Les deux premiers sont seuls bien connus.

STRYCHNINE,

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4 = 334 = 4175.$$

1150. La strychnine cristallise en prismes rectangulaires terminés par des pyramides. Elle est incolore et d'une saveur extrêmement amère. C'est le poison végétal le plus énergique : cinq centigrammes suffisent pour foudroyer un animal de forte taille ; il succombe au milieu d'accès tétaniques affreux.

Quand on la chauffe elle ne fond pas et ne se volatilise pas ; si la température atteint 315°, elle se décompose.

Elle est extrêmement peu soluble dans l'eau, dans l'alcool absolu, et dans l'éther. L'alcool ordinaire la dissout un peu mieux, mais ses véritables dissolvants sont les huiles essentielles. Ses dissolutions sont lévogyres.

Quand on la distille avec la potasse elle fournit de la quinoléine (1141).

Pour la reconnaître, on en mêle une petite quantité avec du peroxyde de plomb, puis l'on verse sur ce mélange une goutte ou deux d'acide sulfurique. La masse prend aussitôt une belle coloration bleue, qui passe successivement au violet, au rouge, et enfin au jaune.

Lorsqu'elle est bien pure elle ne se colore pas en rouge au contact de l'acide nitrique. C'est une base énergique. Ses sels ont une saveur très-amère ; ils précipitent en présence de l'acide tartrique par le bicarbonate de soude quand ils sont

en dissolution très-concentrée. Ils ne précipitent pas les oxalates.

Emplois. — Cet alcaloïde est employé pour combattre la paralysie. On s'en sert pour détruire les animaux dangereux.

BRUCINE,

$$C^{46}H^{26}Az^2O^8 + 8\,Aq = 466 = 5825.$$

1151. Cet alcaloïde cristallise en prismes droits à base rhombe; le plus souvent il se présente en écailles nacrées. Son action toxique est beaucoup plus faible que celle de la strychnine.

La brucine fond un peu au-dessus de 100°, en devenant anhydre. Quand on met cette base anhydre en présence de l'eau, elle s'y recombine avec énergie.

Elle est soluble dans 500 parties d'eau bouillante. L'éther ne la dissout pas, l'alcool ordinaire la dissout facilement; elle est peu soluble dans les essences. Ses dissolutions sont lévogyres.

La brucine fournit avec l'acide nitrique une coloration rouge qui jaunit; il se dégage en même temps du nitrite de méthyle.

Les sels de brucine sont cristallisables, très-amers. C'est une base faible; ses sels sont précipités par la strychnine et la morphine. Ils se distinguent des sels de strychnine en ce qu'ils ne précipitent pas par les bicarbonates alcalins quand ils ont été additionnés d'acide tartrique.

Préparation de ces bases. — La fève de saint Ignace contient surtout de la strychnine, les bois de couleuvre surtout de la brucine; la noix vomique renferme les deux.

On réduit la noix vomique en poudre, et on la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée par un dixième de son poids d'acide sulfurique. Les liqueurs sont évaporées puis traitées par de la chaux, qui précipite les deux bases. On sèche le dépôt, on le reprend par de l'alcool à 85°, et on évapore la solution : la strychnine se dépose, et la brucine reste

en dissolution. On purifie la strychnine par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

1152. **L'igasurine** est un alcaloïde cristallisable en prismes soyeux, qui a des propriétés intermédiaires entre la strychnine et la brucine. On la trouve dans les eaux dont on a séparé la strychnine et la brucine par la chaux.

Le curare ou **la curarine**, matière dont les Indiens enduisent leurs flèches, est un poison violent; mais, chose curieuse, elle paralyse l'action toxique de la strychnine.

ALCALIS DES COLCHICACÉES.

1153. **Vératrine.** — Cette base se trouve dans plusieurs plantes de la famille des Colchicacées, et on la retire ordinairement de la *cévadille*, fruit du *Veratrum sabadilla*. On la pulvérise et on la traite par de l'alcool à 85°. On distille cet alcool et l'on fait bouillir l'extrait avec de l'eau à plusieurs reprises. Toutes ces liqueurs sont chauffées avec du noir animal, puis concentrées, et enfin précipitées par l'ammoniaque ou une autre base. La matière obtenue est redissoute dans un acide, décolorée au noir, puis précipitée de nouveau.

Cette base est très-âcre et très-vénéneuse. Elle est blanche et elle a d'ordinaire l'apparence d'une résine : aussi n'est-ce probablement pas un produit pur. Elle fond à 115°, elle n'est pas volatile. A peine soluble dans l'eau, elle l'est davantage dans l'éther, et beaucoup plus dans l'alcool. Ses sels sont cristallisables.

L'*Ellébore blanc*, souche du *Veratrum album*, renferme, outre la vératrine, un autre alcaloïde, la *jervine*.

Les bulbes de Colchique (*Colchicum autumnale*) contiennent un troisième alcaloïde, la *colchicine*.

1154. Nous ne ferons que citer les bases suivantes, parce qu'elles sont à peine connues de composition et de propriétés :

la **Delphine**, du *Delphinium Staphysagria* (Renonculacées),
l'**Aconitine**, de l'aconit *Aconitum Napellus* »
la **Digitaline**, de la digitale *digitalis purpurea*, scrofularinées,

la **Solanine**, de la Douce-amère, *Solanum dulcamara* (Solanées),
l'**Atropine**, de la Belladone, *Atropa Belladona* »
l'**Hyosciamine**, de la Jusquiame, *Hyoscyamus niger* »
la **Daturine**, de la Stramoine, *Datura Stramonium* »

Les solanées fournissent un autre alcaloïde plus important, qui est la nicotine.

NICOTINE.

$C^{20} H^{14} Az^2 = 162 = 2025 = 4$ vol.

1155. Cette base est un liquide huileux, incolore, jaunissant avec le temps et s'épaississant à l'air en s'oxydant. Sa densité est 1,024, sa saveur est brûlante; son odeur est faible et rappelle celle du tabac, elle s'exalte par la chaleur.

Elle bout à 250°; la densité de sa vapeur est 5,607. Cette vapeur est étourdissante.

Elle se dissout bien dans l'eau, mieux encore dans l'alcool et dans l'éther. Ses dissolutions sont fortement alcalines. Elles sont lévogyres, mais elles deviennent dextrogyres lorsqu'on leur ajoute de l'acide chlorhydrique.

C'est une base forte. Elle s'unit directement aux acides, et elle fournit des sels cristallisables. Si l'on expose à des vapeurs chlorhydriques une baguette humectée de nicotine, elle s'entoure d'une fumée blanchâtre comme ferait l'ammoniaque. Les réactions suivantes la caractérisent :

Elle précipite en bleu le chlorure de cobalt, et un excès de nicotine ne redissout pas le précipité.

Elle donne un précipité jaune dans l'eau iodée.

Elle précipite en blanc le tannin.

C'est un agent vénéneux redoutable. Un empoisonnement commis au moyen de cet alcaloïde a fourni à M. Stas l'occasion de publier un remarquable travail (1184) sur la manière de rechercher les alcalis organiques dans les cas d'empoisonnement.

Préparation. — Les diverses variétés de tabac contiennent des quantités de nicotine oscillant entre 8 0/0 (tabac du Lot et 2,25 0/0 (tabac du Maryland) (M. Schlœsing).

On fait bouillir avec de l'eau les feuilles hachées, et l'on évapore les liqueurs à consistance de sirop. On traite cet extrait par le double de son volume d'alcool à 85° pour séparer des matières brunes. On distille l'alcool, on traite le résidu par de la potasse, et on l'agite avec de l'éther qui dissout la nicotine. La solution éthérée est chauffée au bain-marie pour séparer l'éther et le résidu est distillé dans un courant d'hydrogène sec : la nicotine passe au-dessus de 180°.

ALCALIS DES OMBELLIFÈRES.

CONINE.

$$C^{16}H^{15}Az = 125 = 1562{,}5 = 4 \text{ vol.}$$

1156. La ciguë officinale (*Conium maculatum*) fournit un alcaloïde liquide, huileux, jaunâtre, doué d'une saveur âcre, d'une odeur forte et de propriétés très-vénéneuses, appelé *conine*, *conicine*, ou encore *cicutine*.

Cette base bout à 170°, mais on ne peut pas la distiller dans l'air parce qu'elle brunit en s'oxydant.

Elle est très-peu soluble dans l'eau, elle se dissout bien dans l'alcool, dans l'éther et dans les huiles. Ses dissolutions sont fortement alcalines.

Dans beaucoup de circonstances la conine fournit de l'acide butyrique (1177).

La conine s'unit directement aux acides, et produit des sels difficilement cristallisables. Ces sels sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils se décomposent un peu quand on évapore leurs solutions. Ils précipitent le tannin.

Pour la préparer, on distille les semences de ciguë avec une solution de potasse. On sature le produit distillé avec de l'acide sulfurique et l'on évapore en sirop. On traite ce résidu par un mélange de 2 parties d'alcool et de 1 partie d'éther pour précipiter le sulfate d'ammoniaque, puis on évapore l'alcool; enfin on distille l'extrait alcoolique avec de la potasse, ce qui donne l'alcaloïde, qu'on sèche sur du chlorure de calcium, et qu'on rectifie une dernière fois.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

Ces corps, extrêmement nombreux, peuvent être classés en quelques groupes.

1157. **Premier groupe.** — La formule générale des carbures qui en font partie est $C^{2n} H^{2n+2}$. Ils diffèrent donc les uns des autres par n ($C^2 H^2$), et ils sont par conséquent homologues.

Le type de ces composés est le protocarbure d'hydrogène. $C^2 H^4$ étudié en détail (588). Ces carbures offrent une grande résistance à l'action du chlore et du brome. Ils ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique.

M. Berthelot, en traitant par la potasse le composé qui résulte de la substitution d'un équivalent de chlore à un équivalent d'hydrogène dans ces carbures, est parvenu à reproduire synthétiquement l'alcool ordinaire et ses homologues. Ainsi, avec le protocarbure d'hydrogène chloré il a obtenu l'esprit de bois :

$$C^2 H^3 Cl + K O H O = \underbrace{C^2 H^4 O^2}_{\text{Esprit de bois.}} + K Cl.$$

On prépare ces carbures en traitant les acides homologues, dits acides gras, par la baryte en excès. Exemple, l'acide acétique donne le protocarbure d'hydrogène (595) :

$$C^4 H^4 O^4 - 2 C O^2 = C^2 H^4.$$

1158. **Bitumes. Huiles de pétrole.** — On donne le nom de bitumes à des matières naturelles qui paraissent résulter de la décomposition de végétaux enfouis dans le sol depuis les temps les plus reculés. Les bitumes sont de diverses natures; les plus importants sont le pétrole ou naphte, et

l'asphalte. Dans ces derniers temps, MM. Pelouze et Cahours ont montré que le terme $C^{10}H^{12}$ et les six suivants constituaient, à l'état de mélange, la partie de l'huile de pétrole qui bout au-dessous de 200°.

Le pétrole est liquide. Dans certains pays, il s'échappe directement du sol, mêlé à des gaz combustibles et à de l'eau ; dans d'autres, il forme des nappes souterraines qu'on exploite par des puits. On en connaît depuis longtemps des sources, en Perse, en Italie, et surtout en Amérique.

Ce liquide, purifié par une distillation avec de l'eau, s'appelle le *naphte*, matière qui sert à faire la *glu marine*, à conserver les métaux alcalins, etc.

Depuis quelques années, il arrive de l'Amérique du Nord (Canada, Pensylvanie) d'immenses quantités d'huiles de pétrole qu'on sépare, par des rectifications ménagées, en des produits bouillant à des températures différentes.

Ces carbures dissolvent parfaitement les résines et les corps gras : ce qui permet de les employer pour dissoudre les résines, et pour faire les vernis, en place de l'alcool, de l'essence de térébenthine, de la benzine. Ils possèdent un pouvoir éclairant considérable ; aussi en fait-on un fréquent usage pour l'éclairage. Le point d'ébullition du pétrole affecté à cet emploi ne doit être ni trop élevé, ni trop faible. S'il est très-bas, le liquide se répand trop facilement en vapeurs et il peut occasionner des incendies ; s'il est très-élevé, il brûle mal, charbonne les mèches, et produit une flamme fumeuse et rougeâtre.

Depuis longtemps, on retire des *schistes bitumineux*, par une distillation sèche, des liquides inflammables qui ont les propriétés des huiles de pétrole.

L'*asphalte* est un bitume solide, noir, mêlé de sable et de carbonate de chaux. Purifié par l'eau bouillante, il constitue le *brai gras*.

M. Boussingault a trouvé que l'asphalte d'Alsace était formé par un carbure d'hydrogène liquide $C^{40}H^{32}$, et par un composé solide $C^{40}H^{32}O^{4}$.

L'asphalte nous arrive surtout de la mer Morte : de là son nom de *Bitume de Judée*. C'est lui qui, dans l'origine, a servi

à Niepce, le créateur du daguerréotype, pour fixer l'impression de la lumière. On en consomme des quantités considérables pour recouvrir les trottoirs, etc.

1159. **Deuxième groupe.** — La formule générale de ces carbures est $C^{2n}\,H^{2n}$.

Le type est le bicarbure d'hydrogène ou éthylène $C^4\,H^4$ = 4 vol. vap. étudié en détail (597).

Le premier terme $C^2\,H^2$ manque ; ce serait le méthylène.

Lorsqu'on les agite longtemps avec de l'acide sulfurique, ils fixent l'eau de cet acide, et reproduisent l'alcool. C'est ainsi que M. Berthelot a fait la synthèse de l'alcool ordinaire et de quelques autres de ses homologues (599 *bis*).

Ces carbures s'unissent directement à deux équivalents de chlore et de brôme ; par conséquent, ils sont diatomiques. Ces chlorures et ces bromures sont les éthers chlorhydriques et bromhydriques du glycol, et ils servent à préparer ce corps (1091).

On les obtient par l'action des corps avides d'eau (acides sulfurique, phosphorique) sur les alcools dont le type est l'alcool ordinaire.

1160. **Troisième groupe.** — La formule générale de ces carbures est $C^{2n+2}H^{2n}$. Le type est l'*acétylène* $C^4\,H^2$ = 4 vol. vap. M. Berthelot a montré que le carbone s'unissait directement à l'hydrogène (587) dans l'arc électrique pour produire ce carbure. Par suite, il a réalisé la synthèse des carbures d'hydrogène, car il a fait voir que l'acétylène se change en bicarbure d'hydrogène, lorsqu'il est soumis à l'action de l'hydrogène naissant.

Ce gaz est incolore, doué d'une odeur désagréable, assez soluble dans l'eau. On n'a pas réussi à le liquéfier. Il détone au contact du chlore. Il fournit en présence du brome le composé $C^4\,H^2\,Br^2$.

L'acide sulfurique concentré absorbe l'acétylène, et donne un composé correspondant à l'acide sulfovinique, qui fournit à la distillation l'alcool acétylique $C^4\,H^4\,O^2$.

On le prépare en faisant passer dans un tube de porcelaine rouge du gaz oléfiant, ou des vapeurs d'alcool, d'esprit de

bois, et surtout d'éther, et en recueillant les gaz dans du sous-chlorure de cuivre ammoniacal. Il se précipite de l'acétylure de cuivre, qui donne de l'acétylène lorsqu'on le traite par du zinc et de l'ammoniaque.

1161. **Quatrième groupe.** — M. Franckland, en faisant réagir le zinc sur l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle, a obtenu des composés isomères avec les carbures du premier groupe. La formule du premier est

$$C^4H^6 = 4 \text{ vol. vap.}$$

et la formule du second est

$$C^8H^{10} = 4 \text{ vol. vap.}$$

On représente ces composés par les formules,

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$$

et

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$$

parce que l'on suppose qu'au moment où l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle se décomposent au contact du zinc, le méthyle C^2H^3 et l'éthyle C^4H^5 sortant de leur combinaison s'unissent à eux-mêmes pour donner le méthylure de méthyle et l'éthylure d'éthyle. Ces carbures dériveraient donc des carbures du premier groupe par la substitution d'un équivalent de méthyle, d'éthyle, etc., à un équivalent d'hydrogène. S'il en est ainsi on pourra remplacer le méthyle, l'éthyle par tout autre radical : or, M. Wurtz a montré qu'on obtenait des carbures mixtes en faisant agir le sodium en vases clos sur des mélanges à équivalents égaux d'iodures d'éthyle et de butyle ; d'iodures d'éthyle et d'amyle, etc. Dans le premier cas on obtient :

$$\text{l'éthyl butyle } C^{12}H^{14} = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^8H^9 \end{matrix}\right\}$$

Dans le second cas il se produit,

$$\text{l'éthyl amyle } C^{14}H^{16} = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$$

1162. **Cinquième groupe.** — Les carbures de ce groupe ont pour formule $C^5 H^4$ ou un de ses multiples. Ils se rencontrent dans une foule de végétaux. Nous étudierons quelques-uns d'entre eux et surtout l'essence de térébenthine (1189); le groupement $C^{20} H^{16} = 4$ vol. vap. est le plus commun.

1163. **Sixième groupe.** — Ces carbures ont pour formule générale $C^{2n} H^{2n-6}$.

Le type est la benzine $C^{12} H^6 = 4$ vol. vap. bouillant à 81°.

A côté d'elle se placent,

le toluène	$C^{14} H^8$	»	» 103°
le xylène	$C^{16} H^{10}$	»	» 126°
le cumène	$C^{18} H^{12}$	»	» 148°
le cymène	$C^{20} H^{14}$	»	» 170°

Ces carbures peuvent être considérés comme analogues à ceux du premier groupe; c'est pourquoi l'on appelle la benzine de l'hydrure de phényle $(C^{12} H^5)^2$,

$$\left.\begin{matrix}(C^{12} H^5)\\ H\end{matrix}\right\}$$

En effet, M. Fittig est parvenu, en traitant la benzine monobromée par le sodium, à produire le phényle $(C^{12} H^5)^2$

Ces carbures diffèrent les uns des autres par n $(C^2 H^2)$. Leur point d'ébullition s'élève de 22° environ par l'adjonction de $(C^2 H^2)$ à la molécule.

Ils se produisent en général lorsqu'on distille des corps organiques qui renferment le carbone en excès relativement à l'hydrogène, ou encore lorsqu'on décompose une matière organique à une température extrêmement élevée.

BENZINE ET SES DÉRIVÉS.

$$C^{12} H^6 = 78 = 975.$$

SYNONYMES : benzène, benzol.

1164. La benzine pure est un liquide incolore, d'une odeur agréable, d'une saveur douce; sa densité est 0,85. Elle se solidifie quand on la refroidit vers 0°.

Elle bout à 81°, la densité de sa vapeur est 2,77. Elle est très-inflammable et elle produit, en brûlant, une flamme fuligineuse.

La benzine, à peu près insoluble dans l'eau, se dissout en grandes quantités dans l'alcool et dans l'éther.

Elle dissout le phosphore, le soufre, l'iode et les corps gras. Cette dernière propriété la fait employer pour enlever les taches de graisse sur les tissus.

Le chlore et le brome attaquent la benzine avec énergie sous l'influence des rayons solaires et donnent de véritables chlorures :

$$C^{12}H^6, Cl^6$$
$$C^{12}H^6, Br^6.$$

Ces composés sont attaqués par la potasse en solution alcoolique et fournissent des produits de substitution de la benzine,

$$C^{12}H^3Cl^3$$
$$C^{12}H^3Br^3$$

Le brome attaque la benzine et donne des produits de substitution, variant avec la température ;

$$C^{12}H^5Br$$
$$C^{12}H^4Br^2$$
$$C^{12}H^2Br^4$$

Lorsqu'on verse de l'acide nitrique fumant sur de la benzine, elle est violemment attaquée à la température ordinaire. Si l'on étend l'eau, il se précipite une huile, qui n'est plus de la benzine, car elle tombe au fond de l'eau; ce nouveau corps est de la benzine mononitrée ou nitrobenzine (1165) :

$$C^{12}H^6 + AzO^5, HO = \underbrace{C^{12}H^5(AzO^4)}_{\text{Nitrobenzine.}} + 2HO.$$

Si l'on fait tomber de la benzine, goutte à goutte, dans un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, et que l'on chauffe pendant quelques instants, puis qu'on étende d'eau, il se précipite un corps solide deux fois plus nitré, la *binitrobenzine*, $C^{12}H^4(AzO^4)^2$,

$$C^{12}H^6 + 2(AzO^5, HO) = C^{12}H^4(AzO^4)^2 + 4HO.$$

Préparation. — On l'obtenait dans l'origine en distillant au bain de sable 1 partie d'acide benzoïque avec 3 parties de chaux vive. La benzine obtenue par ce moyen est très-pure, mais elle revient à un prix très-élevé. Aujourd'hui que l'on a besoin d'immenses quantités de benzine pour la fabrication de matières colorantes dites à l'aniline, on la retire des huiles goudronneuses qui se produisent dans la distillation de la houille.

A cet effet, on les soumet à la distillation ; on recueille les huiles qui distillent les premières (*huiles légères*), et l'on arrête l'opération quand les huiles qui passent sont plus *lourdes* que l'eau.

On traite à froid les huiles légères par de l'acide sulfurique concentré, pour dissoudre les corps oxygénés qui accompagnent les carbures d'hydrogène ; on lave la partie insoluble à l'eau pure, on la soumet à une nouvelle rectification dans un grand alambic en fonte muni d'un thermomètre, et on recueille le liquide qui distille de 80° à 100°. Il est rare de trouver actuellement dans le commerce de la benzine bouillant entre ces limites ; la plupart du temps, le point d'ébullition s'élève rapidement à 130° et même à 145°, mais il y a de ce fait une raison toute naturelle : une benzine bouillant de 80° à 130° est plus apte à fournir les matières colorantes qu'un produit pur bouillant à 81°.

La consommation de la benzine allant toujours en augmentant, on a eu l'idée de transformer en ce produit les huiles *lourdes* dont les fabriques n'ont aucun emploi, et on y est arrivé au moyen d'un appareil très-ingénieux que nous décrirons en peu de mots. L'huile lourde est amenée par un petit tube au fond d'une cornue chauffée au rouge cerise. Elle subit, au contact de la paroi chauffée, une décomposition assez complexe ; il se produit du charbon, du gaz propre à l'éclairage, et des huiles légères. On fait passer ces divers produits dans une série de condensateurs destinés à les recueillir et à les séparer ; l'huile légère isolée est redistillée, et subit les purifications que nous avons indiquées plus haut. Quant à l'huile lourde recueillie, elle sert pour une nouvelle opération.

1165. **Nitrobenzine.** — Cette substance se fabrique actuellement sur une très-grande échelle.

Plusieurs procédés ont été indiqués pour cette préparation. Le meilleur, et le plus simple, est celui que l'on emploie dans les laboratoires ; il est basé sur la réaction de l'acide nitrique concentré sur la benzine.

Voici comment est disposé l'appareil employé dans les arts :

De la benzine et de l'acide nitrique sont placés séparément dans deux flacons élevés. Ces flacons sont munis de tubes de Mariotte pour régulariser l'écoulement ; à leur partie inférieure se trouvent deux robinets réglés de telle façon qu'il coule deux parties de benzine contre trois d'acide nitrique.

Ces deux liquides arrivent dans un même tube incliné, où ils se rencontrent et où la combinaison s'opère en grande partie (1164). Elle s'achève dans une bonbonne qui est au-dessous de ce tube et où la nitrobenzine se réunit. Cette bonbonne est munie d'un tube de sûreté, et d'un autre tube par lequel s'échappent les vapeurs d'acide hypoazotique et celles de benzine qui ont échappé à la réaction. Ces produits gazeux se rendent dans une seconde bonbonne parfaitement refroidie où la benzine se condense ; quant aux vapeurs nitreuses, elles sont appelées par une bonne cheminée dans un conduit rempli d'eau circulant tout le long de l'atelier, où elles s'absorbent presque complétement.

La nitrobenzine résultant de cette action contient un grand excès d'acide nitrique qu'il faut lui enlever ; à cet effet, on la lave d'abord à l'eau pure, et ensuite avec une solution faible de carbonate de soude. On la distille ensuite dans un appareil chauffé à la vapeur, en ayant soin de recueillir à part les premiers produits plus légers que l'eau, qui ne sont que de la benzine non attaquée ; la nitrobenzine passe la dernière. Quand nous disons *nitrobenzine*, c'est pour nous conformer au nom généralement adopté ; car, par cela même qu'en parlant de la benzine nous avons dit que ce corps n'est jamais pur, le produit fabriqué avec ces huiles est un mélange à proportions variables de nitrobenzine et de ses homologues supérieurs.

L'excès d'acide nitrique employé se retrouve dans les petites eaux provenant du lavage de l'huile brute. On en tire un excellent parti en les employant dans les fabriques d'acide sulfurique comme source de vapeurs nitreuses, ou dans les fabriques d'acide arsénique pour oxyder l'acide arsénieux.

1166. Il existe encore d'autres carbures de formules différentes, et l'on pourrait former deux autres groupes.

Le type du septième groupe serait le *cinnamène* $C^{16}H^8$ = 4 *vol. vap.*, qu'on obtient en distillant l'acide cinnamique.

Le type du huitième groupe serait la *naphtaline* $C^{20}H^8$ = 4 *vol. vap.*, belle matière cristalline qu'on rencontre en abondance dans l'huile de goudron de houille et qui fournit des dérivés chlorés, bromés, nitrés bien cristallisés.

Ce corps fond à 79°, bout à 220° sans se décomposer. On ne lui a pas encore trouvé d'emplois importants, et il s'en accumule des monceaux énormes dans les usines à gaz.

Le *caoutchouc* et la *gutta percha* sont des carbures d'hydrogène très-utilisés aujourd'hui. Le premier est formé par un suc laiteux qui s'écoule de plusieurs euphorbiacées, du *Ficus elastica*, du *Siphonia cahucha*, etc.; il vient surtout de la Guyane, du Brésil, de Java. Ce liquide s'épaissit à l'air et forme une masse élastique qui doit sa teinte noirâtre à du charbon. La formule du caoutchouc est C^8H^7.

Le caoutchouc s'unit directement au soufre vers 140°, ou même à froid par l'intermédiaire de dissolvants convenables et donne une matière très-précieuse, connue sous le nom de caoutchouc *vulcanisé*. On obtient, en variant la dose de soufre et en y ajoutant diverses autres substances, des matières ayant les aspects, et par suite les emplois les plus variés.

La *gutta percha* est une substance analogue au caoutchouc, fournie par l'*Isonandra percha* (Sapotées), nous arrivant de Singapour, de Sumatra, etc. Elle contient un isomère de l'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$, et plusieurs autres matières. Cette substance rend de très-grands services dans la galvanoplastie, etc., par la propriété qu'elle possède de se ramollir dans l'eau bouillante.

ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS.

1167. **Historique.** — Le premier alcaloïde artificiel a été découvert par M. Fritzsche, en 1840. Il l'obtint en distillant l'indigo avec de la potasse, et il le nomma l'*aniline*, du mot espagnol *anil*, qui veut dire *indigo*.

La science ne s'enrichit pas seulement d'un nouvel alcaloïde, elle y gagna un procédé de préparation qui a été souvent utilisé depuis : Gerhardt lui dut la découverte de la quinoléine, M. Cahours, celle de la pipéridine, et plus récemment, M. Chautard a montré que la toluidine s'obtenait par l'action de la potasse sur la résine azotée qui résulte du traitement de l'essence de térébenthine par l'acide nitrique.

Quelque temps après, Laurent reproduisit le même alcaloïde par un procédé tout différent, qui consiste à chauffer dans des tubes scellés, de l'acide phénique et de l'ammoniaque; ces deux corps, par leur réaction mutuelle, donnent naissance à de l'aniline et à deux équivalents d'eau, comme l'exprime l'équation :

$$\underbrace{C^{12}H^{6}O^{2}}_{\text{Acide phénique.}} + AzH^{3} = \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Aniline.}} + 2HO.$$

1168. **Méthode de M. Zinin.** — M. Zinin fit faire à la question un pas immense, en offrant aux chimistes un procédé général et fécond, au moyen duquel on a préparé et on prépare encore aujourd'hui beaucoup d'alcaloïdes volatils.

Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur un grand nombre de substances organiques et notamment sur les carbures d'hydrogène, on sait qu'une partie de l'hydrogène est brûlée par l'oxygène de l'acide nitrique, et que le composé AzO^{4} s'y substitue (1164).

M. Zinin a eu l'heureuse idée d'examiner l'action de l'acide

sulfhydrique sur ces composés nitrés. Dans ces conditions, il se fait un dépôt de soufre, il se forme quatre équivalents d'eau aux dépens de l'oxygène de l'acide hypoazotique et d'une partie de l'hydrogène de l'acide sulfhydrique, et le reste de l'hydrogène pénètre dans le nouveau composé.

L'équation suivante rend compte de ces métamorphoses pour la nitrobenzine :

$$\underbrace{C^{12}H^5(AzO^4)}_{\text{Nitrobenzine.}} + 6HS = 6S + 4HO + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}}$$

et, comme nous l'avons dit plus haut, elle s'applique exactement aux autres carbures nitrés.

Le plus souvent, on ne se sert pas d'hydrogène sulfuré libre dans la préparation de ces corps; on préfère employer le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique, qui offre beaucoup d'acide sulfhydrique sous un petit volume, et qui dissout le corps nitré, de sorte que les contacts sont beaucoup mieux établis entre les substances réagissantes. Souvent même, si la réaction s'accomplit difficilement, on chauffe l'alcool et on le distille; il ne reste plus alors qu'à séparer l'alcali du soufre précipité. Cette action réductrice peut être remplacée par d'autres ; ainsi M. Hofmann a fait voir que la nitrobenzine fournissait de l'aniline quand elle se trouvait en présence du zinc dans une liqueur acide, et dans ces derniers temps M. Béchamp a proposé de remplacer le sulfhydrate d'ammoniaque par un mélange de fer et d'acide acétique; ce procédé réussit en général fort bien (1176).

1169. **Procédé de M. Fownes.** — Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'essence d'amandes amères et sur les aldéhydes analogues, il se forme des corps neutres nommés *hydramides*,

$$3(C^{14}H^6O^2) + 2AzH^3 = 6HO + \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2}_{\substack{\text{Hydro-}\\\text{benzamide.}}}$$

Ces hydramides, portés à l'ébullition avec une solution de potasse, se modifient isomériquement pour donner des bases cristallisables.

1170. **Méthode de M. Wurtz.** — L'auteur résume ainsi sa découverte :

« Les groupes moléculaires composés C^2H^3, C^4H^5, $C^{11}H^{12}$, que l'on a désignés sous le nom de radicaux alcooliques, peuvent remplacer dans un composé une molécule d'hydrogène sans que les propriétés fondamentales du composé soient modifiées par l'effet de cette substitution Si l'on prend un des composés hydrogénés les plus simples, l'ammoniaque, on peut remplacer dans cet alcali une molécule d'hydrogène par une molécule de méthyle C^2H^3, d'éthyle C^4H^5, d'amyle $C^{10}H^{11}$, et on obtient une série de composés qui ont une analogie de propriétés frappante avec l'ammoniaque elle-même. Ce sont des bases puissantes; je les désigne sous le nom de *méthylamine*, *éthylamine*, *amylamine*. »

En conséquence, la théorie des substitutions de M. Dumas est le point de départ de cette brillante découverte. Seulement la substitution, au lieu de se faire avec du chlore, du brome, de l'acide hypoazotique, de l'iode ou du cyanogène, est pratiquée par des radicaux organiques.

Ces bases nouvelles, si semblables à l'ammoniaque que le nom d'*ammoniaques composées*, proposé par M. Wurtz, a été admis sans conteste, se forment dans des conditions variées, et ce chimiste les a obtenues dans les trois circonstances suivantes :

1° Par l'action de la potasse sur les éthers cyaniques;

2° Par l'action de la potasse sur les éthers cyanuriques;

3° Par l'action de la potasse sur les urées.

Les formules suivantes font comprendre ces réactions :

$$\underbrace{C^2AzO,HO}_{\text{Ac. cyanique.}} + 2KO,HO = 2(KO,CO^2) + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}}$$

$$\underbrace{C^2AzO,C^4H^5O}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} + 2KO,HO = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}}$$

Il suffit de multiplier ces formules par 3 pour représenter la production des ammoniaques par le moyen des éthers cyanuriques.

Enfin, pour les urées, on a les équations suivantes :

$$\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée ordinaire.}} + 2KO,HO = 2(KO,CO^2) + AzH^3 + \underbrace{AzH^3}_{\text{Amm.}}$$

$$\underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Urée éthylique.}} + 2KO,HO = 2(KO,CO^2) + AzH^3 + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}}$$

1171 **Éthylamine.** — Pour préparer ces alcalis, l'éthylamine, par exemple, on fait bouillir l'éther éthylcyanurique avec une lessive de potasse dans un ballon surmonté d'un serpentin réfrigérant. Les vapeurs aqueuses se liquéfient dans ce serpentin, et l'éthylamine va se condenser dans un récipient rempli d'eau pure. La décomposition de l'éther est longue : quand elle est terminée, on sature le liquide distillé, avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, et on décompose le chlorhydrate par la chaux dans un petit ballon muni d'un tube à recueillir les gaz. L'appareil est disposé comme pour la préparation de l'ammoniaque. Le procédé d'extraction est le même pour toutes les ammoniaques ; il ne varie que dans la disposition des appareils, qui doivent être appropriés à la volatilité du produit qu'on veut obtenir.

Plusieurs des alcaloïdes isolés d'une façon régulière par ce procédé avaient été obtenus dans des circonstances variées, et l'on ne savait comment les classer. Ainsi, l'action du chlore sur la caféine avait donné à M. Rochleder un alcali qui n'était autre que la méthylamine; la pétinine de M. Anderson était la butylamine, et quelques années avant la découverte de M. Wurtz, l'action de la potasse sur la narcotine avait fourni une base qui est probablement la propylamine. Grâce au travail précédent, il a été possible de les classer et de leur donner le nom que leur constitution leur assigne.

Si l'on examine les formules de ces corps, on a :

$$\text{Ammoniaque. . .} \quad Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. = AzH^3$$

$$\text{Méthylamine. . .} \quad Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ H \\ H \end{matrix} \right. = C^2H^5Az = AzH^3 + C^2H^2$$

$$\text{Éthylamine. . . . Az} \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. = C^6H^7Az = AzH^3 + 2(C^2H^2)$$

$$\text{Propylamine. . . Az} \left\{ \begin{matrix} C^6H^7 \\ H \\ H \end{matrix} \right. = C^6H^9Az = AzH^3 + 3C^2H^2$$

$$\text{Butylamine. . . . Az} \left\{ \begin{matrix} C^8H^9 \\ H \\ H \end{matrix} \right. = C^8H^{11}Az = AzH^3 + 4C^2H^2$$

$$\text{Amylamine. . . . Az} \left\{ \begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix} \right. = C^{10}H^{13}Az = AzH^3 + 5C^2H^2$$

Chaque terme de cette série diffère du précédent par les éléments (C^2H^2), et se rapproche de lui par toutes ses propriétés et tous ses caractères ; par conséquent, tous ces corps sont homologues entre eux et homologues avec l'ammoniaque.

Cette série est au moins aussi bien caractérisée que celle des alcools et des acides, et les rapports de composition entre les divers termes sont identiquement les mêmes que ceux qu'on remarque entre les alcools, et entre les acides dont l'acide formique est le type (1115).

1172. **Méthode de M. Hofmann.** — Peu de temps après M. Wurtz, M. Hofmann publia un travail remarquable qui fut une éclatante confirmation des recherches précédentes (1). Il fit agir sur l'ammoniaque un radical alcoolique combiné à un élément avide d'hydrogène, espérant par là éliminer ce corps et introduire à sa place le radical mis en liberté.

Les chlorures, bromures et iodures se prêtent à ces sortes d'expériences; il préféra les bromures, à cause de la trop grande volatilité des chlorures et de l'instabilité des iodures.

L'action de l'ammoniaque sur le bromure d'éthyle, par exemple, est très-lente à la température ordinaire, surtout en présence de l'eau; mais si l'on emploie une solution alcoolique d'ammoniaque, et qu'on exécute la réaction vers

(1) *Ann. ch. et ph.*, t. XXX, p. 87, 3e série.

100° après avoir eu soin d'enfermer la matière dans de longs tubes afin d'éviter les pertes par vaporisation, on obtient, au bout de quelques heures, un abondant dépôt de bromhydrate d'ammoniaque, et il reste en dissolution un mélange de bromhydrate et de base. On évapore ce liquide à sec, et on retire l'alcaloïde par une simple distillation sur la potasse :

$$\underbrace{C^4H^5Br}_{\text{Bromure d'éthyle.}} + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right. HBr}_{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}$$

L'explication de cette réaction est toute naturelle, l'affinité du brome pour l'hydrogène l'a produite : mais celui-ci étant éliminé, la place qu'il a laissée libre est prise par le radical alcoolique et il se forme alors la nouvelle base.

Si ces corps sont de véritables ammoniaques, il n'y a pas de raison pour qu'ils ne se comportent pas eux-mêmes comme l'ammoniaque. Pénétré de cette idée, M. Hofmann fit réagir à son tour l'éthylamine sur le bromure d'éthyle, et il obtint par refroidissement le bromhydrate d'un nouvel alcali, dont la formation s'explique par la formule suivante :

$$C^4H^5Br + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Éthylamine.}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\ HBr\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Bromhydrate de diethylamine.}}$$

Cette base, qui s'isole comme la précédente, prit tout naturellement le nom de *diéthylamine*.

Un raisonnement identique à celui que nous avons fait pour la diéthylamine amena M. Hofmann à attaquer celle-ci par le bromure d'éthyle, et il en retira la triéthylamine :

$$C^4H^5Br + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Diéthylamine.}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\ HBr\\C^4H^5\end{matrix}\right.}_{\text{Bromhydrate de triéthylamine.}}$$

Ce procédé de préparation montre d'une façon évidente que cette classe de corps a pour point de départ l'ammoniaque elle-même. Il est impossible de remonter aussi haut dans les autres séries (1084), car si l'on admet que les alcools et les acides ont l'eau pour premier terme, c'est par le raisonnement plutôt que par l'expérience.

Dans ce même travail, l'auteur essaya l'action du bromure d'éthyle sur l'aniline (1176), et la découverte de l'éthylaniline et de la diéthylaniline prouva que cet alcaloïde était une ammoniaque composée tout à fait comparable à l'éthylamine de M. Wurtz, dans laquelle un équivalent d'hydrogène était remplacé par un équivalent de phényle.

On voit maintenant combien devient vaste le champ ouvert aux recherches sur les ammoniaques, car chacune possède trois équivalents d'hydrogène qu'on peut remplacer successivement et à volonté par des radicaux alcooliques différents.

Ainsi, une seule série fournit les corps :

1	Aniline.	$C^{12}H^7Az$
2	Méthylaniline.	$C^{14}H^9Az = C^{12}H^7Az + C^2H^2$
3	Éthylaniline.	$C^{16}H^{11}Az = C^{12}H^7Az + 2(C^2H^2)$
4	Méthyléthylaniline. .	$C^{18}H^{13}Az = C^{12}H^7Az + 3(C^2H^2)$
5	Diéthylaniline. . . .	$C^{20}H^{15}Az = C^{12}H^7Az + (4C^2H^2)$
6	Amylaniline.	$C^{22}H^{17}Az = C^{12}H^7Az + 5(C^2H^2)$
8	Éthylamylaniline. . .	$C^{26}H^{21}Az = C^{12}H^7Az + 7(C^9H^9)$
11	Diamylaniline. . . .	$C^{32}H^{27}Az = C^{12}H^7Az + 10(C^2H^2)$

Le septième terme manque; on l'obtiendrait par l'action de l'iodure de méthyle sur l'amylaniline; on pourrait également préparer le neuvième et le dixième par l'action de l'iodure de propyle et de butyle sur l'amylaniline.

Ces divers termes ne diffèrent les uns des autres que par n (C^2H^2). Leur mode de dérivation a fait rechercher à M. Hofmann si les alcalis volatils connus, et découverts par les autres méthodes, ne présenteraient pas entre eux des différences analogues, ce qui pourrait mettre sur la voie de leur constitution particulière, et il est arrivé à des résultats pleins d'intérêt.

Nous connaissons, dans la série dont la benzine est le pre-

mier terme, un certain nombre de carbures d'hydrogène qui diffèrent les uns des autres par C^2H^2 :

Benzine. . . .	$C^{12}H^6$	
Toluène. . . .	$C^{14}H^8$	$= C^{12}H^6 + C^2H^2$
Xylène. . . .	$C^{16}H^{10}$	$= C^{12}H^6 + 2(C^2H^2)$
Cumène. . . .	$C^{18}H^{12}$	$= C^{12}H^6 + 3(C^2H^2)$
Cymène. . . .	$C^{20}H^{14}$	$= C^{12}H^6 + 4(C^2H^2)$

Grâce à M. Zinin, la benzine a fourni l'aniline par le contact des agents réducteurs (1168), et ses homologues ont également donné des bases qui sont à la première et entre elles, comme les hydrogènes carbonés précédents sont à la benzine et aux autres, c'est-à-dire qui diffèrent par $n(C^2H^2)$.

On a donc :

Aniline.	$C^{12}H^7Az$
Toluidine.	$C^{12}H^7Az + C^2H^2$
Xylidine.	$C^{12}H^7Az + 2(C^2H^2)$
Cumidine.	$C^{12}H^7Az + 3(C^2H^2)$
Cymidine.	$C^{12}H^7Az + 4(C^2H^2)$

Il résulte de la comparaison de ces deux séries, que la toluidine a la composition de la méthylaniline ; la xylidine, celle de l'éthylaniline ; la cumidine, celle de la méthyléthylaniline, et la cymidine, celle de la diéthylaniline.

Y a-t-il identité ou isomérie?

Isomérie seulement, car M. Hofmann a constaté que la toluidine et la cumidine avaient des propriétés entièrement différentes de celles de la méthylaniline et de la méthyléthylaniline, et que leur composition était représentée par les formules suivantes :

$$\text{Toluidine} = Az\left\{\begin{matrix}C^{14}H^7\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad \text{Méthylaniline} = Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Xylidine} = Az\left\{\begin{matrix}C^{16}H^9\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad \text{Éthylaniline} = Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Cumidine} = Az \begin{cases} C^{18}H^{11} \\ H \\ H \end{cases} \qquad \text{Méthyléthylaniline} = Az \begin{cases} C^{12}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \\ C^{4}H^{5} \end{cases}$$

Il a suffi, pour établir cette différence, de faire agir le bromure d'éthyle sur ces diverses substances, et de voir jusqu'à quel point la substitution devenait possible.

La méthyléthylaniline est donc un premier isomère de la cumidine; l'action du bromure de méthyle sur la xylidine en fournit un autre; un troisième et un quatrième sont obtenus par la réaction du bromure d'éthyle sur la toluidine, ou par la réaction deux fois répétée du bromure de méthyle; enfin on donne encore naissance à un alcaloïde isomérique par l'action du bromure de propyle sur l'aniline. De sorte qu'en résumé on aura six alcalis de même composition, mais tous différents de propriétés, ce qu'ils doivent à la différence de l'arrangement de leurs éléments :

$$\text{Cumidine. . . . . } Az \begin{cases} C^{18}H^{11} \\ H \\ H \end{cases}$$

$$\text{Méthylxylidine. . . . . } Az \begin{cases} C^{16}H^{9} \\ C^{2}H^{3} \\ H \end{cases}$$

$$\text{Éthyltoluidine. . . . . } Az \begin{cases} C^{14}H^{7} \\ C^{4}H^{5} \\ H \end{cases}$$

$$\text{Diméthyltoluidine. . . . } Az \begin{cases} C^{14}H^{7} \\ C^{2}H^{3} \\ C^{2}H^{3} \end{cases}$$

$$\text{Propylaniline. . . . . } Az \begin{cases} C^{12}H^{5} \\ C^{6}H^{7} \\ H \end{cases}$$

$$\text{Méthyléthylaniline. . . . } Az \begin{cases} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \end{cases}$$

En continuant ainsi pour le dernier terme de la série, on arriverait à avoir vingt alcalis isomériques.

Ces cas d'isomérie se retrouvent en nombre aussi grand dans les bases à radical $C^{2n}H^{2n+1}$.

L'éthylamine est isomère de la diméthylamine :

$$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right. = C^4H^7Az. \qquad Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right. = C^4H^7Az$$

Éthylamine. Diméthylamine.

La triéthylamine possède quatre isomères :

$$\text{Triéthylamine. . . . . } Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. = C^{12}H^{15}Az$$

$$\text{Dipropylamine. . . . . } Az\left\{\begin{matrix}C^6H^7\\C^6H^7\\H\end{matrix}\right. = C^{12}H^{15}Az$$

$$\text{Butyléthylamine. . . . . } Az\left\{\begin{matrix}C^8H^9\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right. = C^{12}H^{15}Az$$

$$\text{Amylméthylamine. . . . } Az\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right. = C^{12}H^{15}Az$$

$$\text{Caproïnamine. . . . . } Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{13}\\H\\H\end{matrix}\right. = C^{12}H^{15}Az$$

1173. **Classification.** — On divise les alcalis organiques en trois classes :

1° Les alcalis primaires ou *amidés* (suivant l'expression de M. Hofmann), qui sont tous compris dans la formule générale :

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\X\end{matrix}\right.$$

2° Les alcalis secondaires ou *imidés*, qui s'expriment par la formule :

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\X\\Y\end{matrix}\right.$$

3° Les alcalis tertiaires ou *nitrilés*, qui sont représentés d'une façon générale par :

$$Az \left\{ \begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix} \right.$$

L'explication des noms *alcalis amidés*, *imidés*, *nitrilés*, qu'on a donnés aux alcalis primaires, secondaires et tertiaires, est très-simple.

1° Un amide est un composé qui diffère d'un sel ammoniacal neutre en ce qu'il renferme deux équivalents d'eau en moins, et il peut être considéré comme représentant une molécule d'ammoniaque dont le tiers de l'hydrogène est remplacé par un radical d'acide :

$$\underbrace{Az\,H^4\,O,\ C^4H^3O^3}_{\text{Acétate d'amm.}} - 2H\,O = \underbrace{C^4H^3O^2,\,Az\,H^2}_{\text{Acétamide.}}.$$

d'où :

$$C^4H^3O^2,\,AzH^2 = Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ C^4H^3O^2 \end{matrix} \right.$$

qui rentre exactement dans la formule

$$Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ X \end{matrix} \right.$$

Il en est de même de l'alcali primaire. C'est encore une molécule d'ammoniaque qui sert de type et qui a perdu un équivalent d'hydrogène, mais la substitution, au lieu d'être faite par un radical acide, a été opérée par un radical basique :

$$\text{Éthylamine} = Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ C^4H^5 \end{matrix} \right. \quad \text{dérivé de la même formule } Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ X \end{matrix} \right.$$

2° Un imide est un composé correspondant à un sel d'ammoniaque acide et en dérivant par soustraction de quatre équivalents d'eau; il peut être envisagé comme constituant

une molécule d'ammoniaque où deux équivalents d'hydrogène auraient été remplacés par un radical biatomique :

$$\underbrace{Az\,H^5\,O\,H\,O,\,C^8\,H^5\,O^6}_{\text{Bisuccinate d'ammoniaque.}} - 4\,H\,O = \underbrace{C^8\,H^5\,Az\,O^4}_{\text{Succinimide.}}.$$

d'où :

$$C^8\,H^5\,Az\,O^4 = Az \left\{ \begin{matrix} (C^8\,H^4\,O^4)'' \\ H \end{matrix} \right.$$

Il est des corps tout à fait semblables aux imides dans lesquels la molécule biatomique $C^8\,H^4\,O^4$ est remplacée par un groupe de deux molécules monoatomiques; ces composés répondent exactement à la formule générale :

$$Az \left\{ \begin{matrix} H \\ X \\ Y \end{matrix} \right.$$

Ainsi l'azoture de salicyle, de benzoïle et d'hydrogène se représente par :

$$C^{28}\,H^{11}\,Az\,O^6 = Az \left\{ \begin{matrix} H \\ C^{14}\,H^5\,O^4 \\ C^{14}\,H^5\,O^2 \end{matrix} \right.$$

Les alcalis secondaires sont tout à fait semblables à ces derniers corps,

Car on a :

$$\text{La méthyléthylamine} = Az \left\{ \begin{matrix} H \\ C^2\,H^3 \\ C^4\,H^5 \end{matrix} \right.$$

qui rentre exactement dans la formule :

$$Az \left\{ \begin{matrix} H \\ X \\ Y \end{matrix} \right.$$

3° Un nitrile est un composé dérivé d'un amide par l'élimination de deux équivalents d'eau ; ainsi, l'acétonitrile est $C^4\,H^5\,Az$, car,

$$\underbrace{C^4\,H^3\,O^2,\,Az\,H^2}_{\text{Acétamide.}} - 2\,H\,O = \underbrace{C^4\,H^3\,Az}_{\text{Acétonitrile.}}.$$

Donc l'amidogène qui est dans l'amide doit perdre, pour donner le nitrile, les deux équivalents d'hydrogène basique qu'il contient, et par suite, tout cet hydrogène doit disparaître; aussi la formule générale des nitriles est-elle :

$$Az \left\{ \begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix} \right.$$

et la méthyléthylamylamine se représente-t-elle par :

$$Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix} \right.$$

1174. 1° *Alcalis amidés.* — On en connaît deux séries principales : dans la première sont les bases homologues à radical $C^{2n}H^{2n+1}$. Les principales sont :

La méthylamine. . . . . $C^2H^5Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

L'éthylamine. . . . . $C^4H^7Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

La propylamine. . . . . $C^6H^9Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^6H^7 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

La butylamine. . . . . $C^8H^{11}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^8H^9 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

L'amylamine. . . . . $C^{10}H^{13}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

Dans la seconde sont les alcalis à radical $C^{2n}H^{2n-7}$, correspondants aux alcools dits aromatiques :

L'aniline. . . . . $C^{12}H^7Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

La toluidine. . . . . $C^{14}H^9Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^{14}H^7 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

La xylidine . . . . . $C^{16}H^{11}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^{16}H^9 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

La cumidine. . . . . $C^{18}H^{13}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^{18}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

Elles s'obtiennent :

1° Par l'action de la potasse sur les éthers cyaniques ou cyanuriques :

$$\underbrace{C^2H^3O,C^2AzO}_{\text{Cyanate de méthyle.}} + 2KO,HO = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^2H^5Az}_{\text{Méthylamine.}}$$

2° Par la réaction des éthers simples, bromhydriques ou iodrydriques, sur l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^2H^3I + Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Iodure de méthyle.}} = HI + \underbrace{Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ H \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Méthylamine.}}$$

3° Par l'action des agents réducteurs (acide sulfhydrique, acétate de fer) sur des carbures d'hydrogène nitrés :

$$\underbrace{C^{12}H^5(AzO^4)}_{\text{Nitrobenzine.}} + 6HS = \underbrace{Az \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Aniline.}} + 4HO + 6S$$

4° L'action de la potasse sur plusieurs substances organiques, l'indigo, etc., en donne quelques-unes, l'aniline, par exemple.

5° La distillation sèche des matières azotées, de l'huile de goudron de houille, de l'huile d'os en fournit plusieurs : l'aniline, la méthylamine, l'éthylamine, la butylamine, etc.

Ces bases sont volatiles, se combinent avec les acides, et

se préparent, comme l'ammoniaque, par un de leurs sels et un un oxyde métallique tel que la chaux :

$$\underbrace{C^2H^5Az,\ HCl}_{\text{Chlor. de méthylam.}} + CaO = CaCl + HO + \underbrace{C^2H^5Az}_{\text{Méthylam.}}$$

1° Elles se combinent aux hydracides à la façon de l'ammoniaque :

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Méthylam.}} + HCl = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H^3\end{matrix}\right., Cl}_{\text{Chlor. de méthylammon.}}$$

2° Il en est de même de sels qu'elles donnent avec les oxacides :

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Méthylam.}} + SO^3,HO = \underbrace{\left(Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H^3\end{matrix}\right.\right)O,\ SO^3}_{\text{Sulfate de méthylamine.}}$$

Ces bases ont les caractères généraux de l'ammoniaque.

Un alcali étant donné, on reconnaîtra qu'il est amidé quand, en le traitant par les iodures ou les bromures d'alcools, il fournira un alcali imidé.

1175. **Éthylamine.** — L'éthylamine est un liquide incolore, très-fluide, doué de l'odeur de l'ammoniaque. Elle bout à 18°. Sa densité est 0,69. Elle est très-combustible. Elle se dissout dans l'eau en toutes proportions. Elle est caustique et très-alcaline, car elle fume en présence de l'acide chlorhydrique et elle chasse l'ammoniaque de ses combinaisons.

Elle se comporte comme l'ammoniaque vis-à-vis des solutions salines, cependant elle donne avec l'alumine un précipité *soluble* dans un excès d'éthylamine. De plus, son chlorure est déliquescent et soluble dans l'alcool.

1176. **Aniline.** — Nous avons passé en revue les diverses réactions qui donnent naissance à l'aniline. De tous les procédés, celui qui est le plus généralement en usage est celui de M. Béchamp, basé sur la réduction de la nitrobenzine par l'acétate de protoxyde de fer.

On introduit 1 partie de nitrobenzine, 1 partie d'acide acétique à 45 pour 100, et 2 parties de tournure de fonte dans une cornue en fonte, au col de laquelle est adapté un appareil condenseur entouré d'eau froide. On brasse ce mélange; au bout de quelques minutes, une vive action se déclare. Le liquide distillé est reversé sur le mélange jusqu'à ce que la réaction soit terminée, ce qui n'a guère lieu avant deux à trois jours. Au bout de ce temps, on enlève le produit de la marmite en fonte, et on le place pendant cinq à six jours dans de grandes bâches en tôle, afin de permettre aux dernières parties de nitrobenzine de s'attaquer complétement.

On introduit alors dans un appareil distillatoire le produit composé d'aniline, d'acétate d'aniline, et de sesquioxyde de fer, on ajoute un peu de lait de chaux pour décomposer le sel d'aniline et l'on distille à feu nu. L'aniline recueillie et séchée est livrée en cet état au commerce.

Le procédé à l'acétate de fer offre plusieurs avantages sur ceux qui ont été essayés concurremment. Le principal est la production de l'acétone par l'action de la chaleur sur l'acétate de fer. Ce produit étant très-volatil entraîne mécaniquement la majeure partie de l'aniline et la soustrait à la haute température qui règne dans l'appareil, haute température qui a pour principal effet de transformer l'aniline et ses homologues supérieurs en composés isomères, incapables de fournir des matières colorantes.

L'aniline commerciale est un mélange à proportions variables d'aniline et de toluidine; la plus apte à produire le rouge est celle qui bout entre 185° et 210° et dont la densité est 1,012 à 1,016. Les fabricants de benzine qui livrent ce corps à l'état de pureté fournissent aussi au commerce de l'aniline et de la toluidine à peu près pures.

L'aniline pure est un liquide incolore, doué d'une odeur forte et d'une saveur brûlante. Sa densité est 1,028. Elle bout à 182°. Elle est peu soluble dans l'eau, et elle se dissout parfaitement dans l'alcool et dans l'éther.

Elle forme avec les divers acides des composés cristallisa-

bles. Elle donne avec le chlore et le brome des produits de substitution qu'on obtient beaucoup mieux en distillant avec de la potasse les isatines chlorées et bromées. Elle est attaquée par les iodures de méthyle, d'éthyle, etc., et elle fournit des bases méthylées, éthylées, etc. Elle a pour caractère de bleuir les dissolutions des hypochlorites alcalins.

1177. 2° *Alcalis imidés.* — On en connaît encore deux séries correspondantes aux précédentes. Dans la première sont les bases à radical $C^{2n}H^{2n+1}$,

La diméthylamine. . . . $C^4H^7Az = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right.$

La méthyléthylamine. . . $C^6H^9Az = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right.$

La diéthylamine. . . . . $C^8H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right.$

Dans la seconde sont les bases à radicaux $C^{2n}H^{2n-7}$ et $C^{2n}H^{2n+1}$

L'éthylaniline. . . . . $C^{16}H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right.$

L'éthyltoluidine . . . . $C^{18}H^{13}Az = Az\left\{\begin{matrix}C^{14}H^7\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right.$

Ces alcalis se forment par l'action des bromures et iodures d'alcools sur les alcalis amidés.

Ils possèdent les propriétés générales de ces derniers.

La réaction caractéristique des bases imidées est de fournir des alcalis nitrilés avec les bromures, ou iodures d'alcools; c'est par la vérification de ces faits qu'on est arrivé à classer parmi les bases imidées la conine et la pipéridine. Si en effet on les traite par le bromure d'éthyle, on obtient un alcali qui est nitrilé :

La pipéridine. . $C^{10}H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{10}\\H\end{matrix}\right.$

La conine . $= C^{16}H^{15}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^{16}H^{14} \\ H \end{matrix} \right.$

$C^{10}H^{10}$, $C^{16}H^{14}$ sont donc des radicaux qui remplacent deux équivalents d'hydrogène; on n'a pu jusqu'alors saisir leurs relations chimiques.

1178. 3° *Bases nitrilées.* — On en connaît de deux séries déterminées, correspondantes aux précédentes; l'une a pour radical $C^{2n}H^{2n+1}$ et contient :

La triméthylamine. . . . $C^6H^9Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right.$

La méthyldiéthylamine. . . $C^{10}H^{13}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right.$

La méthyléthylamylamine. . $C^{16}H^{19}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix} \right.$

La tricétylamine. . . . . $C^{96}H^{99}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \end{matrix} \right.$

L'autre série a pour radicaux $C^{2n}H^{2n-7}$ et $C^{2n}H^{2n+1}$, et on connaît entre autres :

La méthyléthylaniline. . . $C^{18}H^{13}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right.$

La diéthyltoluidine. . . . $C^{22}H^{17}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{14}H^7 \end{matrix} \right.$

Ces alcalis se produisent : 1° par l'action des éthers iodhydriques sur les alcalis imidés :

$$\underbrace{Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Diéthylam.}} + C^4H^5I = \underbrace{Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right.}_{\text{Triéthylam.}} + HI$$

2° Par la distillation des bases ammoniées :

$$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O,\ HO = Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} + C^4H^4 + 2HO$$

Hydrate de tétréthylam. — Triéthylam.

3° Ou de leurs iodures :

$$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}I = Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} + C^4H^5I$$

Iodure de tétréthylam. — Triéthylam.

Ces corps se forment encore dans la saumure des harengs, la vulvaire, etc.

ALCALAMIDES.

1179. Gerhardt a donné ce nom à des composés intermédiaires entre les alcaloïdes et les amides. Comme eux ils dérivent de l'ammoniaque par des substitutions de radicaux à l'hydrogène; mais la substitution, au lieu d'être opérée totalement par des radicaux alcooliques comme dans les alcaloïdes, ou totalement par des radicaux acides comme dans les amides, est réalisée par un mélange de radicaux alcooliques et de radicaux acides.

Alcalamides secondaires. — Dans ces corps, un équivalent d'hydrogène d'une molécule d'ammoniaque est remplacé par un radical d'acide monobasique et un second par un radical d'alcool; ils sont analogues aux amides des acides monobasiques, en ce sens qu'ils dérivent des sels neutres de ces acides par la soustraction de deux équivalents d'eau.

On a, en effet :

$$C^4H^3O^2, C^{12}H^6Az - C^{12}H^7AzHO, C^4H^3O^3 - 2HO$$

Acétanilide. — Acétate d'aniline.

comme :

$$\underbrace{C^4 H^3 O^2, Az H^2}_{\text{Acétamide.}} = \underbrace{Az H^3 HO, C^4 H^3 O^3}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}} - 2HO$$

Si l'on envisage leur constitution par rapport à leur dérivation de l'ammoniaque, on la trouve semblable à celle des alcalis imidés et des amides secondaires :

$$\text{Acétanilide. . . . . } = Az \left\{ \begin{matrix} C^4\ H^3 O^2 \\ C^{12} H^5 \\ H \end{matrix} \right.$$

Ces alcalamides se produisent en général par l'action des chlorures d'acides ou des acides anhydres sur les alcalis primaires :

$$C^4 H^3 O^2, Cl + \underbrace{Az \left\{ \begin{matrix} C^{12} H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{Az \left\{ \begin{matrix} C^{12} H^5 \\ C^4\ H^3 O^2 \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Acétanilide.}} + HCl$$

Alcalamides tertiaires. — Dans ces corps les trois équivalents d'hydrogène d'une molécule d'ammoniaque sont remplacés par des radicaux d'alcool et d'acide.

Ces corps, envisagés au point de vue de leur dérivation de l'ammoniaque, sont comparables aux alcalis nitrilés et aux amides tertiaires, car on a :

$$\text{Éthyldiacétamine. . . . . } = Az \left\{ \begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^3 O^2 \\ C^4 H^3 O^2 \end{matrix} \right.$$

2° **Dialcalamides.** — Dans celles-ci, deux équivalents d'hydrogène de deux molécules d'ammoniaque sont remplacés par deux radicaux d'alcools et deux autres par un radical biatomique d'un acide bibasique.

Elles sont analogues aux amides des acides bibasiques, (oxamide), etc., et elles dérivent des sels neutres formés par les acides bibasiques et les alcalis organiques par soustraction de quatre équivalents d'eau.

$$\underbrace{2\,(C^2 O^2, C^{12} H^6 Az)}_{\text{Oxanilide.}} = \underbrace{2\,(C^2 O^3, C^{12} H^7 Az HO)}_{\text{Oxalate d'aniline.}} - 4\,HO$$

Le tableau suivant peint les analogies des amides et des alcaloïdes en montrant que les alcalamides leur servent de trait d'union :

ALCALOIDES	ALCALAMIDES	AMIDES
PRIMAIRES OU AMIDES.		PRIMAIRES.
$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right.$		$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right.$
Éthylamine.		Acétamide.
		$Az^2\left\{\begin{matrix}(C^4O^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$
		Oxamide.
		$Az^3\left\{\begin{matrix}(C^{12}H^5O^8)'''\\(C^{12}H^5)^3\\H^3\end{matrix}\right.$
		Phénylcitramide.
SECONDAIRES OU IMIDÉS.	SECONDAIRES.	SECONDAIRES.
$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right.$	$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right.$	$Az\left\{\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^4\\H\end{matrix}\right.$
Méthyléthylamine.	Éthylacétamide.	Benzoïlsalicylamide.
	$Az^2\left\{\begin{matrix}(C^4O^4)''\\(C^2H^3)^2\\H^2\end{matrix}\right.$	
	Diméthyloxamide.	
	$Az^3\left\{\begin{matrix}(C^{12}H^5)^3\\(C^{12}H^5O^8)'''\\H^3\end{matrix}\right.$	
	Phénylcitramide.	
TERTIAIRES OU NITRILÉS.	TERTIAIRES.	TERTIAIRES.
$Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right.$	$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right.$	$Az^2\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5S^2O^4\\C^{14}H^5O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right.$
Phénylméthyl-éthylamine.	Éthylacétyl-benzoïlamide.	Sulfophényl, benzoyl-acétamide.
		$Az^2\left\{\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\(C^8H^4O^4)''\\(C^8H^5O^4)''\end{matrix}\right.$
		Trisuccinamide.

ACIDES ALCALAMIDÉS. BASES AMMONIÉES.

1180. Les alcalis, les alcalamides et les amides tertiaires donnent des composés identiques correspondants à l'oxyde d'ammonium; ce qui vient à l'appui du classement que nous venons d'indiquer.

Les formules suivantes montrent les rapports que ces trois séries de composés présentent entre eux et avec l'oxyde d'ammonium :

Oxyde d'ammonium. . . . . $\left.\begin{matrix}\mathrm{Az\,HHHH}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}$

Oxyde de tétraméthyléthylamylphénylammonium . . . $\left.\begin{matrix}\mathrm{Az\,(C^2H^3)(C^4H^5)(C^{10}H^{11})(C^{12}H^5)}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}$

Acide oxamique. . . . . $\left.\begin{matrix}\mathrm{Az\,H^2(C^4O^4)''}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}$

Acide méthyloxamique. . . . $\left.\begin{matrix}\mathrm{Az\,H(C^2H^3)(C^4O^4)''}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}$

Acides alcalamidés. — Ces corps se préparent comme les acides amidés :

1° Par l'action de la chaleur sur les sels acides des alcaloïdes :

$$\underbrace{\mathrm{C^4H^7AzOHO,2(C^2O^3)}}_{\text{Bioxalate d'éthylamine.}} - 2\,\mathrm{HO} = \underbrace{\mathrm{Az\,H(C^4O^4)''(C^4H^5)}\left.\begin{matrix}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}}_{\text{Acide éthyloxamique.}}$$

2° Par l'action des alcaloïdes sur les acides bibasiques anhydres ou hydratés :

$$\underbrace{2\,(\mathrm{C^2O^3,HO})}_{\text{Ac. oxalique.}} + \mathrm{Az^2}\underbrace{\left\{\begin{matrix}(\mathrm{C^{12}H^5})^2\\ \mathrm{H^2}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right.}_{\text{Aniline.}} - 2\,\mathrm{HO} = \underbrace{\mathrm{Az\,H(C^{12}H^5)(C^4O)^{4''}}\left.\begin{matrix}\\ \mathrm{Az\,(C^{12}H^5)H^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}}_{\text{Phenyl. oxam. d'aniline.}}$$

1181. **Bases ammoniées. Type** $\mathrm{Az\,H^4\,O}$. — Prenons pour exemple la triéthylamine. Si l'on chauffe cet alcaloïde avec de l'iodure d'éthyle dans des tubes scellés, le mélange ne

tarde pas à se prendre en une masse cristalline dont la formule est,

$$Az \left\{ \begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix} \right\} I$$

Ce composé, nommé l'iodure de *tétréthylammonium*, n'est pas décomposé par la potasse comme les précédents; mais si l'on fait bouillir sa dissolution aqueuse avec de l'oxyde d'argent, il se produit un dépôt d'iodure d'argent, et la liqueur devient aussi alcaline que si de la potasse y avait pris naissance. La réaction a été la suivante :

$$Az(C^4H^5)^4 I + AgO = \underbrace{Az(C^4H^5)^4 O}_{\text{Oxyde de tétréthylammonium.}} + AgI$$

L'alcalinité est due à l'oxyde de tétréthylammonium.

Ce corps ne ressemble pas à l'ammoniaque, mais il offre la plus grande similitude avec la potasse : ainsi, il répand l'odeur de lessive, il attaque la peau, il saponifie les corps gras, il chasse l'ammoniaque de ses sels et il se comporte comme la potasse avec les solutions métalliques.

Cet hydrate s'unit directement aux acides avec un grand dégagement de chaleur. On obtient ses sels en traitant l'iodure par le sel d'argent correspondant.

La production de ces corps est générale. Si, au lieu de traiter l'éthylamine jusqu'à refus par le bromure d'éthyle, on fait agir successivement sur cette base les bromures de méthyle, de butyle, d'amyle, on obtient un iodure dont le nom sera très-cacophonique, mais dont la génération sera très-simple, et la formule très-facile à retenir :

$$Az \left\{ \begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^2 H^3 \\ C^8 H^9 \\ C^{10} H^{11} \end{matrix} \right\} I = \text{iodure d'éthyl-méthyl-butyl-amyl-ammonium.}$$

L'existence de ces composés prête, comme on le voit, un grand appui à la théorie de l'ammonium.

BASES POLYATOMIQUES.

1182. De même qu'il existe des alcools et des acides polyatomiques, c'est-à-dire dérivant de plusieurs molécules d'eau, il existe des bases polyatomiques, c'est-à-dire dérivant de plusieurs molécules d'ammoniaque.

Cette importante découverte est due à M. Hofmann, et les premières bases polyatomiques (*polyamines*) ont été préparées par M. Cloëz en chauffant à 100° en vases clos la liqueur des Hollandais bromée avec dix fois son volume d'une solution alcoolique ammoniacale.

Il se forme, dans ces conditions, trois bases qui sont des composés diatomiques résultant de la substitution successive de 1, 2, 3 équivalents d'éthylène (radical diatomique) à 2, 4 ou 6 équivalents d'hydrogène dans une double molécule d'ammoniaque. Ces composés sont représentés par les noms et les formules suivantes :

Éthylène diamine. . . . . $C^4H^8Az^2 = \left\{ \begin{matrix} (C^4H^4)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az^2$

Diéthylène diamine. . . . $C^8H^9Az^2 = \left\{ \begin{matrix} (C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az^2$

Triéthylène diamine. . . $C^{12}H^{12}Az^2 = \left\{ \begin{matrix} (C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \end{matrix} \right\} Az^2$

M. Hofmann a, depuis cette époque, obtenu beaucoup d'autres bases polyatomiques, et on peut, par l'emploi de ses méthodes, en préparer un nombre pour ainsi dire illimité. Enfin M. Hofmann est arrivé à produire une foule d'alcalis polyatomiques phosphorés et arséniés correspondants.

BASES PHOSPHORÉES, ARSÉNIEES, ANTIMONIÉES.

1183. Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine occupant dans la classification naturelle des corps une place voisine de celle de l'azote, il était tout naturel de penser qu'ils donneraient

des composés organiques correspondants à ceux de l'azote.

L'expérience a réalisé cette prévision ; car on connaît aujourd'hui des substances phosphorées, arséniées et antimoniées tout à fait semblables par leurs propriétés et par leur constitution à l'hydrate de tétréthylammonium. On a, en effet :

Hydrate de tétréthylammonium. . .	$Az\,(C^4\,H^5)^4\,O, H\,O$
Hydrate de phosphéthylium.	$Ph\,(C^4\,H^5)^4\,O, H\,O$
Hydrate d'arsenéthylium.	$As\,(C^4\,H^5)^4\,O, H\,O$
Hydrate de stibéthylium.	$Sb\,(C^4\,H^5)^4\,O, H\,O$

L'azote, qui occupe la première place dans la famille, s'écarte plus des trois autres membres que ceux-ci ne s'éloignent les uns des autres. C'est au moins ce que l'étude des dérivés minéraux de ces corps nous prouve ; ainsi l'acide azotique est monobasique, tandis que les acides phosphorique, arsénique et antimonique sont polybasiques ; de même l'ammoniaque, base énergique, se sépare nettement des phosphure, arséniure et antimoniure d'hydrogène.

Cette conclusion est aussi celle à laquelle nous conduit l'examen des composés organiques dans lesquels entrent ces corps.

Chauffe-t-on l'hydrate de tétréthylammonium, il se dédouble ainsi :

$$Az\,(C^4\,H^5)^4\,O, HO = Az\,(C^4\,H^5)^3 + C^4\,H^4 + 2\,H\,O$$

c'est-à-dire qu'il se produit une base forte, la triéthylamine.

L'action de la chaleur sur les trois hydrates où l'azote a fait place à du phosphore, à de l'arsenic ou à de l'antimoine, ne fournit rien de semblable.

On peut cependant obtenir des composés correspondants à la triéthylamine, mais ce ne sont plus de véritables bases ; ce sont des radicaux à affinités puissantes, susceptibles de prendre feu à l'air ou dans l'oxygène, et de se combiner avec énergie au soufre, au chlore, au brome, à l'iode, etc. Les composés éthylés sont :

Le stibéthyle.	$Sb\,(C^4\,H^5)^3$
L'arséniéthyle.	$As\,(C^4\,H^5)^3$
La triéthylphosphine. . . .	$Ph\,(C^4\,H^5)^3$

Le nom des deux premiers indique que ce sont des radicaux particuliers; on aurait pu en agir de même avec le dernier, car le trait saillant de son histoire est la propriété qu'il possède de s'unir aux métalloïdes avec énergie; cependant il a des aptitudes basiques, et on lui a donné un nom qui les rappelle. Ces faits montrent une fois de plus combien est naturelle la classification des métalloïdes proposée par M. Dumas, et comme les analogies se poursuivent jusque dans les produits de dérivation les plus éloignés. De même que l'ammoniaque est une base bien caractérisée, que l'hydrogène phosphoré est un corps s'unissant aux acides, et que les composés arséniés et antimoniés formés par l'hydrogène sont neutres, la triéthylamine est basique, la triéthylphosphine se combine aux acides, mais ne bleuit plus le tournesol, et l'arséniéthyle, comme le stibéthyle, présente une neutralité absolue.

M. Paul Thénard a le premier obtenu un corps alcalin organique renfermant du phosphore en dirigeant du chlorure de méthyle sur le phosphure de calcium; on doit à MM. Cahours et Hofmann un procédé général de préparation de ces corps, qui se résume par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{\mathrm{Ph\,Cl^3 + 3\,C^4\,H^5\,Zn}} = 3\,\mathrm{Zn\,Cl} + \mathrm{Ph}\begin{cases}\mathrm{C^4\,H^5}\\ \mathrm{C^4\,H^5}\\ \mathrm{C^4\,H^5}\end{cases}$$

Ces chimistes ont obtenu :

La triméthylphosphine. . $\mathrm{Ph\,(C^2\,H^3)^3}$

et La triéthylphosphine. . . $\mathrm{Ph\,(C^4\,H^5)^3}$

et ils en ont déduit une foule de substances très-intéressantes dont l'étude sort de notre sujet.

1184. **Procédé Stas pour la recherche des alcaloïdes.** — Nous citons textuellement les paroles de cet habile chimiste.

« Je suppose d'abord qu'il s'agisse de rechercher un alcaloïde dans le contenu de l'estomac ou des intestins : on commence par additionner ces matières avec le double de leur poids d'alcool pur et le plus concentré possible; on

ajoute ensuite, suivant la quantité et l'état de la matière suspecte, un $\frac{1}{2}$ à 2 grammes d'acide tartrique ou d'acide oxalique, mais, de préférence, de l'acide tartrique ; on introduit le mélange dans un ballon et on chauffe jusqu'à 70 ou 75 degrés. Après le refroidissement complet, on jette le tout sur un filtre de papier Berzélius, on lave le produit insoluble à l'aide de l'alcool concentré ; on évapore ensuite le liquide filtré dans le vide, ou si on n'a pas de machine pneumatique à sa disposition, on abandonne le liquide dans un fort courant d'air à une température qui ne peut être supérieure à 35 degrés. »

« Si, après la volatilisation de l'alcool, le résidu renferme des corps gras ou d'autres matières insolubles, on verse de nouveau le liquide sur un filtre mouillé par de l'eau distillée ; on évapore ensuite dans le vide pneumatique, jusqu'à presque siccité, le liquide filtré auquel on a joint l'eau de lavage du filtre. Si l'on est privé d'une machine pneumatique, on place le vase qui renferme le liquide sous une grande cloche au-dessus de l'acide sulfurique concentré. On reprend ensuite le résidu par de l'alcool anhydre et froid, en prenant la précaution de bien épuiser la matière ; on évapore l'alcool libre à l'air à la température ordinaire, ou mieux, dans le vide ; on dissout le résidu acide dans la plus petite quantité d'eau possible, on introduit la solution dans un petit flacon-éprouvette, et on ajoute peu à peu du bicarbonate de soude ou bicarbonate de potasse pur et pulvérisé, jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité ne produise plus d'effervescence d'acide carbonique. On agite alors le tout avec quatre ou cinq fois son volume d'éther, et on abandonne au repos. Quand l'éther surnageant est parfaitement éclairci, on en décante une petite partie dans une capsule de verre, on l'abandonne dans un lieu bien sec à l'évaporation spontanée. »

« Maintenant, deux ordres de faits peuvent se présenter : ou bien l'alcaloïde contenu dans la matière suspecte est liquide et volatil, ou bien il est solide et fixe. Je vais examiner les deux hypothèses. »

Recherche d'un alcaloïde liquide et volatil. — Je sup-

pose qu'il existe un alcaloïde liquide et volatil : dans ce cas, par l'évaporation de l'éther, il reste autour de la paroi interne de la capsule de faibles stries liquides qui se rendent lentement au fond du vase. »

« Dans cette circonstance, sous l'influence de la chaleur seule de la main, le contenu de la capsule exhale une odeur plus ou moins désagréable, qui devient, suivant la nature de l'alcaloïde, plus ou moins piquante, suffocante, irritante; il présente, en un mot, une odeur qui rappelle celle d'un alcali volatil, masquée par une odeur animale; si l'on découvre quelque indice de la présence d'un alcaloïde volatil, on ajoute alors au contenu du flacon dont on a décanté une petite quantité d'éther, 1 ou 2 centimètres cubes d'une forte solution de potasse ou de soude caustique, et on agite de nouveau le mélange. Après un repos convenable, on décante l'éther dans un flacon-éprouvette; on épuise le mélange par trois ou quatre traitements à l'éther, et on réunit tout le liquide éthéré dans le même flacon. On verse ensuite dans cet éther, tenant l'alcaloïde en solution, 1 ou 2 centimètres cubes d'eau acidulée par un cinquième de son poids d'acide sulfurique pur; on agite pendant quelque temps et on abandonne au repos; on décante l'éther surnageant et on lave le liquide acide à l'aide d'une nouvelle quantité d'éther. Comme les sulfates d'ammoniaque, de nicotine, d'aniline, de quinoléine, de picoline, de pétinine sont entièrement insolubles dans l'éther, l'eau acidulée par l'acide sulfurique renferme maintenant sous un petit volume et à l'état de sulfate pur l'alcaloïde; tandis que le sulfate de conicine étant soluble dans l'éther, celui-ci peut contenir une petite quantité de cet alcaloïde; mais la majeure partie reste toujours en solution dans l'eau acide. L'éther, de son côté, retient toutes les matières animales qu'il a enlevées à la solution alcaline. Son évaporation spontanée laisse donc une petite quantité d'un résidu faiblement coloré en jaune, d'une odeur animale repoussante, mêlé d'une certaine quantité de sulfate de conicine, quand, par exemple, cet alcaloïde existe dans la matière suspecte soumise à l'analyse. »

« Pour extraire l'alcaloïde de la solution de sulfate acide, on additionne celle-ci d'une solution aqueuse et concentrée de potasse ou de soude caustique ; on agite et on épuise le mélange par l'éther pur. L'éther dissout l'ammoniaque et l'alcaloïde devenus libres. On abandonne la solution éthérée à la plus basse température possible à l'évaporation spontanée. La presque totalité de l'ammoniaque se volatilise avec l'éther, tandis que l'alcaloïde reste pour résidu. Pour éliminer les dernières traces d'ammoniaque, on expose un instant le vase qui renferme l'alcaloïde, dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, et on obtient l'alcali organique avec les caractères physiques et chimiques qui lui appartiennent et qu'il s'agit alors de déterminer rigoureusement. »

Recherche d'un alcaloïde solide et fixe. — « Je suppose maintenant que l'alcaloïde soit solide et fixe : dans ce cas, suivant la nature de l'alcali, il peut arriver que l'évaporation de l'éther, provenant du traitement de la matière acide à laquelle on a ajouté du bicarbonate de soude, laisse ou ne laisse pas un résidu renfermant un alcaloïde. Dans cette dernière alternative, on ajoute une solution de potasse ou de soude caustique au liquide et on agite vivement avec l'éther.

« Celui-ci dissout l'alcali végétal devenu libre et resté dans la solution de potasse ou de soude. Dans l'un et l'autre cas, on épuise la matière à l'éther. Quel que soit l'agent qui ait mis l'alcaloïde en liberté, que ce soit le bicarbonate de soude ou de potasse, ou la soude ou la potasse caustique, il reste par l'évaporation de l'éther, autour de la capsule, un corps solide, mais le plus souvent une liqueur incolore, laiteuse, tenant des corps solides en suspension. L'odeur de la matière est animale, désagréable, mais nullement piquante. Elle bleuit d'une manière permanente le papier de tournesol. »

« Quand on découvre ainsi un alcaloïde solide, la première chose à faire, c'est de tâcher de l'obtenir à l'état cristallisé, afin de pouvoir déterminer sa forme. On verse donc quelques gouttes d'alcool dans la capsule qui renferme l'alcaloïde, et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. Mais il est bien rare que l'alcaloïde retiré par le procédé indiqué

soit assez pur pour pouvoir cristalliser. Presque toujours il est souillé par des matières étrangères. Pour l'isoler de ces substances, on verse dans la capsule quelques gouttes d'eau très-faiblement acidulée par de l'acide sulfurique, et on les promène dans la capsule pour mettre le liquide acide en contact avec la matière; généralement, on observe que l'eau acide ne mouille pas la paroi du vase; la matière qui y est contenue se sépare en deux parties, l'une formée de matière grasse, reste adhérente à la paroi; l'autre, alcaline, se dissout et se transforme en sulfate acide. »

« On décante avec précaution le liquide acide, qui doit être limpide et incolore, si l'opération est bien exécutée ; on lave la capsule par quelques gouttes d'eau acidulée qu'on ajoute au premier liquide, et on évapore le tout jusqu'aux trois quarts dans le vide, ou bien sous une simple cloche au-dessus de l'acide sulfurique. On verse ensuite dans le résidu une solution très-concentrée de carbonate de potasse pur, et on reprend enfin le tout par de l'alcool anhydre. Celui-ci dissout l'alcaloïde, tandis qu'il laisse intacts le sulfate de potasse et l'excès de carbonate de potasse; l'évaporation de la solution alcoolique fournit l'alcaloïde cristallisé. »

« Il s'agit maintenant d'en constater les propriétés, pour pouvoir en déduire l'individualité. »

« J'ai appliqué les principes que je viens d'exposer à la recherche de la morphine (1), de la codéine, de la strychnine, de la brucine, de la vératrine, de l'émétine, de la colchicine, de l'aconitine, de l'atropine, de l'hyoscyamine, et je suis parvenu à isoler, sans la moindre difficulté, ces différents alcaloïdes mêlés préalablement à des matières étrangères. »

(1) Nous avons vu que la morphine était à peu près insoluble dans l'éther. M. Valser a proposé de substituer l'éther acétique à l'éther ordinaire pour la recherche particulière de cet alcaloïde.

HUILES VOLATILES OU ESSENCES.

1185. **Définition.** — On donne ce nom à des corps volatils contenus dans les plantes ou à des dérivés de ces corps, qui tachent le papier, comme les huiles grasses, mais qui s'en distinguent en ce que la tache disparaît avec le temps ou par une légère élévation de température.

1186. **Propriétés générales.** — Les huiles essentielles sont tantôt solides (camphre), tantôt liquides (essence de citron, d'amandes amères). A l'état de pureté, elles sont généralement incolores, mais la lumière et l'air les jaunissent. Elles possèdent une odeur plus ou moins forte, une saveur brûlante. Elles sont peu solubles dans l'eau, cependant *les eaux distillées* (eau de fleurs d'oranger, etc.) prennent l'odeur de l'essence. L'alcool, l'éther, les huiles grasses les dissolvent très-bien.

La plupart d'entre elles sont plus légères que l'eau.

Leur point d'ébullition est supérieur à 150°, mais à 100° et même à la température ordinaire leur tension de vapeur est très-notable.

Les huiles essentielles sont très-carburées et très-hydrogénées. Elles jaunissent et s'épaississent généralement à l'air en s'oxydant; les résines sont des produits d'oxydation des essences. Elles sont susceptibles de brûler; leur flamme est fuligineuse. Les essences sont abondamment répandues dans les végétaux; on les rencontre dans leurs diverses parties, et souvent une même plante en fournit plusieurs : ainsi l'essence contenue dans la fleur de l'oranger n'est pas identique à celle qui se trouve dans le zeste de l'orange.

Un grand nombre d'essences ne préexistent pas dans le végétal, mais prennent naissance dans certaines circonstances, et notamment en présence de l'eau : telles sont les essences d'amandes amères, de moutarde, etc.

Au point de vue chimique, les essences sont ordinairement

des mélanges de divers principes immédiats. Si l'un d'eux est solide on le nomme *stéaroptène ;* la partie liquide constitue l'*élœoptène.*

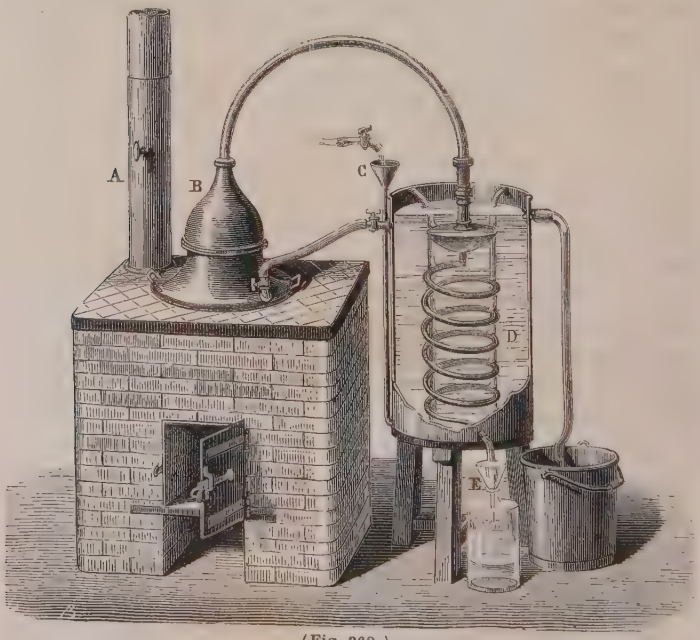
On peut, en se basant sur la composition élémentaire des essences, les diviser en trois grandes classes :

1° Les carbures d'hydrogène,
2° Les essences oxygénées,
3° Les essences sulfurées.

Les essences oxygénées sont très-nombreuses et elles peuvent être sous-divisées en plusieurs sections.

Les essences sulfurées se retirent en général des plantes de la famille des Crucifères; elles renferment cinq éléments, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre.

1187. **Préparation des essences et des eaux distillées.** — On divise convenablement les parties du végétal et on les place dans la cucurbite d'un alambic avec de l'eau (*fig.* 362).



(Fig. 362.)

Si l'on se contente d'immerger les plantes dans l'eau sans prendre aucune précaution, il arrive qu'elles s'attachent au fond de la chaudière et y éprouvent un commencement de décomposition qui donne au produit distillé une saveur et une odeur désagréables. On évite cet inconvénient en mettant les plantes dans un bain-marie suspendu au milieu de l'eau de la cucurbite, et l'on fait arriver la vapeur au fond de ce bain-marie sous un diaphragme en métal percé de trous.

On a l'habitude de recueillir le liquide distillé dans un vase de forme particulière appelé *récipient florentin* (*fig.* 363).

(Fig. 363.)

Quand l'essence est plus légère que l'eau (et c'est le cas ordinaire) elle reste (comme nous l'avons supposé dans la figure) à la partie supérieure du récipient : dans le cas contraire, c'est elle qui s'écoule par le bec de ce vase et on la recueille dans un vase quelconque placé au-dessous.

Quelquefois, et notamment lorsque l'huile est pesante, on ajoute du sel dans l'eau pour retarder son point d'ébullition.

Les essences d'oranges et des autres fruits des Hespéridées obtenues par ce procédé perdent en partie la douceur et la bonté de leur arome. Pour éviter cet inconvénient on remplace la distillation par l'expression. On râpe la partie jaune superficielle de ces fruits et on la soumet à la presse dans un sac en crin. Le suc se sépare en deux couches : l'une est aqueuse, l'autre est formée par l'huile essentielle.

On a pu reproduire un grand nombre d'essences. M. Cahours, après avoir constaté que l'huile de *gaultheria procumbens* a la composition du *salicylate de méthylène*, a montré qu'elle était identique à cet éther et l'a reproduite artificiellement.

MM. Cahours et Hofmann ont fait voir que certaines essences sulfurées, l'essence d'ail et l'essence de moutarde, étaient le sulfure et le sulfocyanure d'allyle, et les ont reformées de toutes pièces au moyen de l'alcool allylique.

M. Piria a reproduit l'essence *de reine des prés* par l'oxydation de la salicinie, principe amer de l'écorce du saule (1048).

Emplois. — Les huiles sont l'objet d'un important trafic. Elles servent fréquemment dans la pharmacie et pour la parfumerie. L'essence de térébenthine est employée pour fabriquer les vernis; enfin, comme les essences dissolvent les corps gras, on fait usage de quelques-unes pour détacher les étoffes.

ESSENCES HYDROCARBONÉES.

1188. On en connaît un très-grand nombre, et, chose singulière, elles possèdent presque toutes la même composition malgré leurs différences d'odeur, de saveur, etc. C'est ce qui ressort du tableau suivant :

			Point d'ébullition.	Densité.
Essence de térébenthine.	$C^{20}H^{16}$	4 vol.	157°	0,85
— de camomille .	»	»	175°	
— de girofle. . . .	»	»	143°	0,92
— de sabine. . . .	»	»	155°	0.91
— de thym.	»	»	165°	0,87
— de cubèbes. . .	$C^{15}H^{12}$	4 vol.	255°	0,93
— de citron. . . .	$C^{10}H^{8}$	4 vol.	173°	0,84
— d'orange.	»	»	180°	0,83
— d'élémi.	»	»	174°	0,85
de copahu. . . .	»	»	260°	0,88
— de genièvre. . .	$C^{30}H^{24}$	= 4 vol.	160°	0,84

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

$$C^{20}H^{16} = 136 = 1700 = 4 \text{ vol. vap.}$$

1189. Lorsqu'on fait des incisions dans l'écorce des pins, des sapins, des mélèzes, il s'écoule un liquide visqueux qu'on nomme la *térébenthine*. Celle de France provient du pin maritime des Landes. La térébenthine est un mélange d'une essence dite de *térébenthine* et d'une résine, la *colophane*. On sépare ces deux produits par la distillation : le premier passe, et le second reste sans se volatiliser. L'essence de térébenthine est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur forte et d'une saveur brûlante. La densité de sa vapeur est 4,7.

Elle est lévogyre, son pouvoir rotatoire varie avec sa provenance et avec l'action de la chaleur, car à 300° elle se change en deux variétés isomères.

Elle s'unit à l'eau pour former les hydrates,

$$C^{20}H^{16}HO,$$
$$C^{20}H^{16}2HO,$$
$$C^{20}H^{16}4HO,$$
$$C^{20}H^{16}6HO.$$

Ce dernier est un corps cristallisé qu'on prépare en abandonnant à lui-même un mélange de

8	parties	d'essence,
2	—	d'acide nitrique de 1,30
1	—	d'alcool à 80°.

L'essence de térébenthine absorbe de grandes quantités de gaz chlorhydrique, et fournit une liqueur qui dépose, au bout de quelques heures, un corps cristallisé qu'on appelle le *camphre artificiel* à cause de son odeur, et dont la formule est :

$$C^{20}H^{16}, HCl = 4 \text{ vol.}$$

Ce composé fond à 150°, bout à 170°. Sa dissolution est lévogyre et son pouvoir rotatoire est proportionnel à la quantité d'essence qu'il renferme ; par conséquent, l'essence n'a pas

subi d'altération en se combinant à l'acide. Toute l'essence ne se change pas en camphre solide ; les cristaux sont baignés par un liquide huileux (*camphre artificiel liquide*) qui présente la même composition qu'eux et la même action sur la lumière polarisée. Par conséquent, on peut considérer l'essence de térébenthine comme formée de deux essences *isomères* et douées du même pouvoir rotatoire. L'une donne un camphre solide, l'autre un camphre liquide.

Lorsqu'on décompose au rouge par la chaux le camphre artificiel solide, on n'obtient pas l'essence de térébenthine, mais un isomère dépourvu de pouvoir rotatoire, nommé le *camphylène*. Le camphre liquide donne dans les mêmes circonstances un autre isomère, le *térébylène*.

Si l'on décompose le camphre artificiel à une température plus basse, vers 250°, il se forme un autre isomère appelé le *camphène* par M. Berthelot. Ce corps est solide, cristallisable, fusible à 45° ; il bout à 160°.

On connaît encore trois autres isomères de l'essence de térébenthine obtenus par M. H. Sainte-Claire-Deville. Deux d'entre eux se produisent quand on abandonne cette essence pendant 24 heures avec 1/20 de son poids d'acide sulfurique : l'un, appelé le *térébène*, diffère de l'essence par ce fait qu'il fournit un camphre dont la formule est :

$$2\,(C^{20}H^{16}),\,H\,Cl\,;$$

l'autre, nommé le *colophène* (parce qu'on l'obtient aussi par la distillation de la colophane), bout à 310° et ne donne pas de camphre.

Le dernier isomère est le plus curieux, parce qu'il montre un passage du groupe $C^{20}H^{16}$ au groupe $C^{10}H^{8}$. L'hydrate de l'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$, 6 H O absorbe l'acide chlorhydrique et donne un camphre artificiel. Mais celui-ci n'a pas la composition $C^{20}H^{16}$, H Cl ; sa formule est celle du camphre de citron :

$$C^{10}H^{8},\,H\,Cl,$$

et ce n'est pas une coïncidence, car si on le traite par le potas-

sium on obtient du *citrène*, carbure d'hydrogène identique à celui que le camphre de citron fournit quand on le décompose par la chaux.

Les essences dont les formules sont :

$$C^{10}H^{8} \ — \ C^{15}H^{12} \ — \ C^{30}H^{24},$$

ont les mêmes caractères généraux que celles du type $C^{20}H^{16}$, et notamment elles forment des chlorhydrates :

$$C^{10}H^{8}, HCl. \ — \ C^{15}H^{12}, HCl \ — \ C^{30}H^{24}, HCl$$

Il existe quelques autres essences hydrocarbonées : l'essence de rose, dont la formule est indéterminée, et le cymène (partie volatile de l'essence de cumin), qui a pour formule $C^{20}H^{14}$.

ESSENCES OXYGÉNÉES.

Ces composés sont très-nombreux. On peut les diviser en quatre sections :

les aldéhydes, dont le type est l'essence d'amandes amères,		
les éthers. . .	—	de gaultheria procumbens,
les acides. . .	—	l'acide *eugénique* de l'essence de girofle,
les alcools. . .	—	le camphre.

ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

Synonymes : hydrure de benzoyle, aldéhyde benzoïque.

$$C^{14}H^{6}O^{2} = 106 = 1325 = 4 \text{ vol.}$$

1190. L'essence d'amandes amères ne préexiste pas dans ces graines. Ainsi, lorsqu'on exprime des amandes bien sèches, ou lorsqu'on les épuise par de l'alcool ou de l'éther concentrés, on n'obtient que de l'huile grasse. MM. Guibourt et Henri ont montré que l'essence ne se forme que sous l'influence de l'humidité. MM. Liebig et Wohler ont prouvé qu'elle se produit par la réaction d'une matière quaternaire

amorphe analogue à l'albumine, nommée l'*émulsine* ou la *synaptase*, sur une substance cristalline appelée *l'amygdaline* $C^{40}H^{27}AzO^{22}$. Ces deux composés se rencontrent dans les amandes amères, mais le premier seulement existe dans les amandes douces; aussi, lorsqu'on ajoute de l'amygdaline à des amandes douces peut-on obtenir de l'essence d'amandes amères.

L'action de la synaptase est inexpliquée jusqu'à ce jour, car la réaction s'exprime par l'égalité :

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{2}AzH.}_{\text{Acide cyanhydrique.}}$$

La formation du glucose nous permet donc de classer l'amygdaline : c'est un *glucoside* (1047 *bis*). La production d'acide cyanhydrique nous rend compte de l'odeur prussique exhalée par l'essence d'amandes amères et par les amandes des fruits à noyaux qui renferment de l'amygdaline.

1191. **Préparation de l'essence d'amandes amères.** — On commence à retirer par le broyage et l'expression l'huile grasse que renferment les amandes. On obtient un tourteau : on le pile, on en fait une pâte liquide avec de l'eau, on laisse le mélange en macération pendant 24 heures, et on le distille dans un courant de vapeur d'eau. On sépare l'essence, on remet l'eau distillée dans l'alambic, et on retire par cette deuxième opération une nouvelle quantité d'huile volatile.

L'essence contient de l'eau, de l'acide prussique et de l'acide benzoïque; on la purifie en l'agitant avec de la chaux, puis avec du chlorure de fer et enfin en la distillant sur de la chaux vive.

1192. **Propriétés.** — Cette essence est incolore, douée d'une saveur brûlante et d'une odeur qui rappelle toujours celle de l'acide cyanhydrique. Sa densité est 1,043. Elle bout à 180°; la densité de sa vapeur est 3,71.

Elle est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'essence du commerce est vénéneuse, parce qu'elle renferme toujours de l'acide prussique.

On la falsifie souvent en la mélangeant à de la nitrobenzine (essence de mirbane) et à de l'alcool. La présence du premier de ces corps augmente son poids spécifique, car la densité de la nitrobenzine est 1,2 ; si elle contient de l'alcool elle dégage des vapeurs nitreuses quand on la mêle avec de l'acide azotique monohydraté.

MM. Liebig et Wohler ont conclu de l'étude de cette essence qu'on devait la considérer comme un aldéhyde.

Nous avons vu que l'aldéhyde de l'alcool ordinaire $C^4H^4O^2$ était l'hydrure du radical *acétyle* $C^4H^3O^2$:

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$$

L'essence d'amandes amères est l'hydrure d'un radical nommé le benzoïle $C^{14}H^5O^2$:

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$$

et pour en donner tout de suite la preuve, nous dirons qu'elle est, comme l'aldéhyde ordinaire, l'intermédiaire entre un alcool et un acide, et qu'elle fournit à volonté l'un ou l'autre.

Action de l'oxygène. — Cette essence, exposée à l'air humide, se convertit en acide benzoïque comme l'aldéhyde se change en acide acétique :

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^4$$

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Hydrure de benzoïle.}} + O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}}.$$

Action du chlore. — L'hydrure de benzoïle absorbe le chlore avec dégagement de chaleur : il se produit un chlorure nommé le *chlorure de benzoyle*, $C^{14}H^5O^2$, Cl. Ce corps est décomposable par l'eau en acide benzoïque et en acide chlorhydrique, par l'ammoniaque en chlorhydrate d'ammoniaque et en benzamide $C^{14}H^5O^2(AzH^2)$.

Il réagit sur les iodures, les sulfures, les cyanures alcalins

pour donner des composés iodés, sulfurés, cyanurés correspondants. Par conséquent, tout se passe comme s'il existait un radical ($C^{14}H^5O^2$) possédant les caractères des métaux, c'est-à-dire se combinant aux métalloïdes, et si l'essence d'amandes amères était l'hydrure de ce radical. On a, en effet :

$C^{14}H^5O^2, H$.	hydrure de benzoïle.
$C^{14}H^5O^2O, HO$. . .	acide benzoïque.
$C^{14}H^5O^2, Cl$.	chlorure de benzoïle.
$C^{14}H^5O^2, I$.	iodure »
$C^{14}H^5O^2, S$.	sulfure »
$C^{14}H^5O^2, Cy$.	cyanure »
$C^{14}H^5O^2, (AzH^2)$. . .	benzamide.

Action de la potasse. — Il faut distinguer deux cas : 1° Lorsqu'on fait tomber de l'essence d'amandes amères sur de la potasse fondue, on obtient du benzoate de potasse,

$$C^{14}H^6O^2 + KOHO = \underbrace{KO, C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate de potasse.}} + H^2;$$

2° Quand on fait agir à l'abri de l'air une solution alcoolique de potasse sur cet hydrure, il se dédouble en acide et en alcool benzoïques,

$$2(C^{14}H^6O^2) + KOHO = \underbrace{KO, C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate de potasse.}} + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Alcool benzoïque.}}.$$

Cette dernière réaction, exécutée par M. Cannizarô, est du plus haut intérêt, parce qu'elle a conduit à la découverte d'une nouvelle série d'alcools parallèle à celle dont l'alcool ordinaire est le type. On en connaît deux termes,

l'alcool benzoïque, $C^{14}H^8O^2$;
et — cuminique, $C^{20}H^{14}O^2$;

qui s'obtient avec l'essence de cumin, par une réaction tout à fait identique à celle qui donne l'alcool benzoïque avec l'essence d'amandes.

Nous citerons encore quelques autres propriétés de l'essence d'amandes amères.

Elle se détruit en passant dans un tube rouge et produit de la benzine $C^{12}H^6$.

Elle fournit, par ébullition avec de l'ammoniaque, une substance nommée l'hydrobenzamide $C^{42}H^{18}Az^2$.

$$3(C^{14}H^6O^2) + 2(AzH^3) = 6HO + C^{42}H^{18}Az^2.$$

ACIDE BENZOÏQUE.

$$C^{14}H^6O^4 = 122 = 1525 = 4 \text{ vol.}$$

1193. **Propriétés.** — Ce corps est le type d'une série d'acides dont la formule générale est :

$$C^{2n}H^{2n-8},$$

et dont on ne connaît que trois termes :

l'acide benzoïque.	$C^{14}H^6O^4$
— toluique.	$C^{16}H^8O^4$
— cuminique.	$C^{20}H^{12}O^4$

Ils correspondent aux alcools $C^{2n}H^{2n-6}O^2$, dont l'alcool benzoïque est le type. Ils sont monobasiques et ils ont les propriétés générales de l'acide acétique et de ses homologues.

L'acide benzoïque cristallise en lamelles ou en longues aiguilles brillantes, incolores et dépourvues d'odeur.

Il fond à 120°, il bout à 245°, et c'est par la condensation de sa vapeur qu'on l'obtient en cristaux. La densité de cette vapeur est 4,27. Il est peu soluble dans l'eau, à froid surtout; il se dissout très-bien dans l'alcool et dans l'éther.

Il brûle avec une flamme blanche un peu fuligineuse.

Le chlore réagit sur lui pour donner des produits de substitution, et notamment :

l'acide monochlorobenzoïque. . . . . $C^{14}(H^4Cl)O^3, HO$;

avec l'acide nitrique, on obtient

l'acide nitrobenzoïque.	$C^{14}H^4(AzO^4)O^3HO$;
et l'acide binitrobenzoïque.	$C^{14}H^3(AzO^4)^2O^3HO$.

Quand on le chauffe avec un excès de chaux, il fournit de la benzine.

Les benzoates sont, comme les acétates, solubles dans l'eau; un acide minéral en précipite des cristaux d'acide benzoïque. Ils se comportent comme les acétates avec les bases, car le benzoate de chaux donne de la benzone à la distillation sèche :

$$2\,(CaO, C^{14}H^5O^3) = 2\,(CaO, CO^2) + \underbrace{C^{26}H^{10}O^2}_{\text{Benzone.}}.$$

Les benzoates des deux premières sections, mêlés à un excès de base hydratée, fournissent de la benzine $C^{12}H^6$ qui est à l'acide benzoïque ce que le protocarbure d'hydrogène est à l'acide acétique.

Le benzoate d'ammoniaque distillé avec de l'acide phosphorique donne le benzonitrile :

$$\begin{cases} Az\,H^4O, C^{14}H^5O^3 = \underbrace{C^{14}H^5Az}_{\text{Benzonitrile.}} + 4\,HO \\ Az\,H^4O, C^4H^3O^3 = \underbrace{C^4H^3Az}_{\text{Acétronitrile.}} + 4\,HO \end{cases}$$

Enfin, pour terminer l'histoire de l'acide benzoïque et par suite celle de ses analogies avec l'acide acétique, nous dirons qu'il fournit du chlorure de benzoyle (1119), en réagissant sur l'oxychlorure de phosphore, et que ce chlorure, traité par le benzoate de potasse, donne de l'acide benzoïque anhydre :

$$\begin{cases} PhO^2Cl^3 + 3\,(KO, C^{14}H^5O^3) = 3\,KO, PhO^5 + \underbrace{3\,(C^{14}H^5O^2, Cl)}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} \\ C^{14}H^5O^2, Cl + KO, C^{14}H^5O^3 = KCl + \underbrace{C^{28}H^{10}O^6}_{\text{Acide benzoïque anhydre.}} \end{cases}$$

L'acide benzoïque introduit dans l'économie animale se transforme en acide hippurique.

État naturel. — On trouve l'acide benzoïque dans diverses substances végétales, et notamment dans le benjoin et dans le baume de Tolu. On le rencontre aussi dans un produit ani-

mal, l'urine des herbivores; il ne préexiste pas dans ce liquide, mais il s'y développe par le dédoublement d'un de ses principes, l'acide *hippurique*.

Préparation. — 1° *Avec le benjoin par sublimation.* On place environ un demi-kilogramme de benjoin dans un vase en fonte ou en terre, on tend et on colle sur ce vase une feuille de papier buvard, on recouvre le tout d'un cône en carton percé à son sommet d'une petite ouverture, et s'adaptant au bord du vase où on le colle avec des bandes de papier. On entretient pendant 3 à 4 heures un feu doux, on laisse refroidir, on sépare le cône, et on en détache les aiguilles d'acide benzoïque qui s'y sont condensées en grande quantité.

L'acide ainsi sublimé est connu sous le nom de *fleurs de benjoin;* il possède une odeur agréable, qui provient d'une huile volatile qu'il entraîne.

Par la saturation.— On retire aussi l'acide benzoïque du benjoin par voie humide. A cet effet on mêle 4 parties de benjoin avec 1 partie de chaux éteinte, et on fait bouillir à trois reprises ce mélange avec 30 parties d'eau en filtrant à chaque fois.

On évapore les liqueurs aux trois quarts, et on verse de l'acide chlorhydrique dans le résidu ; il se forme une solution de chlorure de calcium et un précipité d'acide benzoïque mêlé de résine, qu'on lave et qu'on sublime après l'avoir desséché.

2° *Par l'urine des herbivores.* — On opère d'habitude avec l'urine de cheval. On la concentre, puis on y verse de l'acide chlorhydrique : il se forme un précipité cristallin d'acide hippurique $C^{18}H^{9}AzO^{6}$ que l'on transforme en acide benzoïque en le chauffant avec de l'acide sulfurique.

1194. **Essence de cannelle** $C^{18}H^{8}O^{2}$. **Acide cinnamique** $C^{18}H^{7}O^{3}HO$. — Cet acide présente une grande analogie de propriétés avec l'acide benzoïque. On le trouve dans certains baumes, et il se forme par l'oxydation de l'essence de cannelle $C^{18}H^{8}O^{2}$, comme l'acide benzoïque se produit par l'oxydation de l'essence d'amandes amères.

HYDRURE DE SALICYLE.

$$C^{14}H^6O^4 = 122 = 1525 = 4 \text{ vol.}$$

1195. Ce corps, extrait d'abord des fleurs de la reine des prés (*Spiræa ulmaria*), peut être reproduit artificiellement par un procédé donné par M. Piria, qui consiste à distiller avec lenteur un mélange de :

Salicine.	3 parties.
Bichromate de potasse.	3 —
Acide sulfurique concentré.	4, 5 —
Eau	36 —

L'hydrure de salicyle est un liquide doué d'une odeur aromatique, bouillant à 196°. Il possède les caractères des acides ; ainsi, il s'unit aux alcalis, il décompose les carbonates.

Chauffé avec de la potasse solide, il s'oxyde pour donner un nouvel acide, nommé *salicylique.*

$$C^{14}H^6O^4 + KOHO = \underbrace{KO, C^{14}H^5O^5}_{\text{Salicylate de potasse.}} + H^2.$$

L'énoncé de ces propriétés suffit pour montrer que ce corps ne possède ni les caractères physiques, ni les propriétés chimiques de l'acide benzoïque, son isomère.

Nous citerons encore, parmi les aldéhydes :

la partie oxygénée de l'essence de rue	$C^{20}H^{20}O^2$
— — de cumin	$C^{20}H^{12}O^2$
— — de camomille	$C^{10}H^8O^2$

ESSENCE DE GAULTHERIA PROCUMBENS.

$$C^{16}H^8O^6 = 152 = 1900 = 4 \text{ vol.}$$

1196. On trouve dans le commerce une essence nommée *wintergreen*, qui est obtenue avec les fleurs d'une bruyère (*gaultheria procumbens*) de la Nouvelle-Jersey. M. Cahours a montré que cette essence renferme, outre un carbure d'hydrogène isomère de l'essence de térébenthine, un composé

ternaire oxygéné qui n'est autre que du salicylate de méthyle $C^2H^3O, C^{14}H^5O^5$.

Cette partie de l'essence possède une odeur suave et bout à 222°; sa densité est 1,18. Lorsqu'on la chauffe avec une solution de potasse, elle se décompose en *esprit de bois*, qui distille et en acide *salicylique* qui reste combiné à l'alcali.

M. Cahours a reproduit artificiellement cette essence en distillant une mélange de parties égales d'esprit de bois, d'acide salicylique et d'acide sulfurique.

1197. **Acide salicylique** $C^{14}H^6O^6$. — Ce corps, dont nous venons de voir deux modes de prépartion, s'obtient plus facilement en faisant tomber de la salicine dans un excès de potasse tenue en fusion dans un vase en fonte ou en argent. La masse se boursoufle en dégageant de l'hydrogène, et il reste du salicylate de potasse qu'on décompose par l'acide chlorhydrique. L'acide salicylique mis en liberté est lavé, puis dissous dans l'alcool, au sein duquel il cristallise en beaux prismes fusibles à 158° et volatils sans décomposition.

Il y a le même rapport entre l'acide salicylique et l'hydrure de salicyle qu'entre l'acide benzoïque et l'hydrure de benzoïle :

$C^{14}H^6O^6$	$C^{14}H^6O^4$
Acide salicylique.	Hydrure de salicyle.
$C^{14}H^6O^4$	$C^{14}H^6O^2$
Acide benzoïque.	Hydrure de benzoyle.

On a une autre relation de formules :

Acide salicylique	$C^{14}H^6O^6$	Acide benzoïque	$C^{14}H^6O^4$
— anisique	$C^{16}H^8O^6$	— toluique	$C^{16}H^8O^4$

Par conséquent, il paraît exister, à côté de la série dont l'acide benzoïque est le type, une autre série qui diffère de la première par deux équivalents d'oxygène en plus.

1198. L'acide anisique dont nous venons de parler est un corps cristallisable en longues aiguilles, qui s'obtient par l'oxydation d'un corps nommé par M. Cahours *l'hydrure d'a-*

nisyle, corps qui se produit lui-même quand on soumet à des actions faiblement oxydantes l'essence d'anis (*pimpinella anisum*). Voici le mécanisme de ces réactions :

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^2}_{\text{Essence d'anis.}} + O^{12} = \underbrace{C^4O^8H^2}_{\text{Acide oxalique.}} + 2HO + \underbrace{C^{16}H^8O^4}_{\text{Hydrure d'anisyle.}}$$

$$\underbrace{C^{16}H^8O^4}_{\text{Hydrure d'anisyle.}} + O^2 = \underbrace{C^{16}H^8O^6}_{\text{Acide anisique.}}$$

ACIDE PHÉNIQUE.

$$C^{12}H^6O^2 = 94 = 1175.$$

Synonymes : phénol, alcool phénique.

1199. Ce corps se rencontre comme la benzine dans l'huile de houille. On l'en extrait en agitant avec une solution concentrée de soude la portion de ce liquide qui bout de 175° à 190°. On enlève les huiles insolubles, et l'on étend la solution alcaline avec de l'eau; il se sépare des huiles dont on se débarrasse encore; enfin on précipite l'acide phénique en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la liqueur alcaline.

On l'obtiendrait tout à fait pur par la distillation sèche de l'acide salicylique avec un excès de chaux :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Acide salicylique.}} + 2\,CaO = \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Acide phénique.}} + 2\,(Ca\,O, C\,O^2).$$

L'acide phénique cristallise en belles aiguilles fondant vers 35°, bouillant vers 187°. Sa densité est 1,065. Il est à peine soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Il réduit les sels d'argent et de cuivre. Il blanchit et attaque fortement la peau; il coagule l'albumine; il préserve les matières animales de la putréfaction, et l'on commence à en tirer parti pour la conservation de diverses substances.

Il n'est pas décomposé par la potasse même en fusion.

Il fournit, avec le chlore, le brome, l'acide nitrique, des produits de substitution nombreux et réguliers. Avec un excès

d'acide azotique on obtient l'acide *picrique* ou *carbazotique*, acide phénique trinitré, $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$, qui est employé en teinture pour produire des couleurs jaunes très-solides.

L'acide phénique mérite le nom d'acide parce qu'il se dissout dans les alcalis, mais il possède certains caractères des alcools : ainsi, il réagit sur les chlorures d'acétyle, de benzoyle en donnant de véritables éthers composés. On peut donc le considérer comme un intermédiaire entre les acides et les alcools; c'est pourquoi le nom de *phénol* devrait être substitué à celui d'acide phénique. C'est d'ailleurs un type autour duquel se groupent déjà deux autres corps, de sorte que l'on a une série composée de trois substances :

le *phénol* (tiré du goudron de houille). . . . . $C^{12}H^6O^2$,
le *crésylol* (tiré de la créosote) (1).. . . . . $C^{14}H^8O^2$,
le *thymol* (tiré de l'essence de thym). . . . . $C^{20}H^{14}O^2$.

ESSENCE DE GIROFLES.

$$C^{20}H^{12}O^4 = 164 = 2050.$$

1200. Les clous de girofle fournissent une huile aromatique quand on les distille avec de l'eau. Cette essence est composée de deux substances, car si on la chauffe avec de la potasse, il distille un carbure d'hydrogène isomère de l'essence de térébenthine, et il reste dans la cornue un sel de potasse dont l'acide est l'autre partie de l'essence. On l'en extrait facilement en versant de l'acide chlorhydrique dans la solution de ce sel.

Cet acide est désigné par le nom d'acide *eugénique*, il forme une huile incolore douée d'une saveur âcre et d'une odeur forte; il bout à 243°. Il est acide et il donne avec les alcalis des sels cristallisés.

(1) La créosote du commerce est le plus souvent du phénol, mais la créosote vraie est un liquide huileux, très-âcre, bouillant vers 203°, qu'on prépare en distillant l'huile de goudron de bois et en recueillant seulement les parties plus denses que l'eau. On dissout ensuite la créosote par la potasse, on la précipite par un acide et on la rectifie en recueillant ce qui distille vers 203°.

CAMPHRE DES LAURINÉES.

$C^{20}\,H^{16}\,O^2 = 152 = 1900 = 4$ vol.

1201. **État naturel, extraction.** — On extrait de certains *Laurus*, et particulièrement du *Laurus camphora*, qui est très-abondant en Chine et au Japon, une essence solide nommée le *camphre*.

Pour préparer le camphre on distille avec de l'eau les branches et les tiges du *Laurus camphora* coupées en petits morceaux.

La cucurbite de l'alambic est recouverte d'un chapiteau garni de paille et de menus branchages, et le camphre se solidifie sur ces objets. On le détache et on le chauffe avec un peu de chaux vive dans des fioles en verre. Il se sublime, et sa vapeur se condense sur les parois supérieures du vase qu'on casse pour détacher le pain de camphre.

Le camphre est blanc, cristallisé, doué d'une saveur amère et d'une odeur forte. Sa densité est 0,98; il tournoie à la surface de l'eau lorsqu'il est en petits grains. Il est difficile à pulvériser parce qu'il jouit d'une certaine élasticité; le mieux est de l'humecter avec un peu d'alcool. Il fond à 175° et il bout à 205°. Il a une tension de vapeur très-forte à la température ordinaire, et il se sublime dans les vases où on l'abandonne. Il brûle avec une flamme fuligineuse.

L'eau le dissout à peine; il est très-soluble dans l'éther, dans l'acide acétique, dans les alcools, dans les éthers composés, dans les huiles grasses et essentielles. Sa dissolution alcoolique est dextrogyre.

L'acide azotique bouillant attaque le camphre et donne de l'acide *camphorique* :

$$C^{20}\,H^{14}\,O^6, 2\,H\,O$$

Cet acide est bibasique.

Quand on distille le camphre avec de l'acide phosphorique anhydre ou avec du chlorure de zinc, on obtient du cymène $C^{20}\,H^{14}$.

La vapeur de camphre, dirigée sur de la chaux sodée chauffée vers 350° à 400°, fournit de l'acide campholique $C^{20}H^{17}O^3$, HO qui est monobasique.

Le camphre est très-employé en médecine. On se sert de poudre de camphre, d'eau camphrée, d'eau éthérée camphrée; d'alcool, d'éther, de vinaigre camphrés; d'huile, d'emplâtres camphrés. L'eau *sédative*, qu'on applique avec des compresses dans la migraine, s'obtient par le mélange de :

Ammoniaque.	100
Sel marin.	20
Camphre.	2
Eau distillée.	900

Le camphre se produit aussi dans plusieurs autres végétaux, dans la *matricaire* par exemple, et dans la plupart des *labiées*. Ces divers camphres diffèrent les uns des autres par leur action sur la lumière polarisée. La solution alcoolique du camphre tiré de la matricaire est lévogyre, et le camphre de l'essence de lavande est inactif.

Si l'on mêle des dissolutions alcooliques équivalentes de camphre dextrogyre et de camphre lévogyre on obtient un camphre inactif, non par sa constitution comme le précédent, mais par la compensation, un camphre enfin qui est au camphre des laurinées ce que l'acide racémique est à l'acide tartrique.

On connaît aussi quatre acides camphoriques différents, si l'on considère leur action sur la lumière polarisée.

Par conséquent, on peut distinguer quatre sortes de camphres, d'acides camphoriques, et d'acides tartriques (1133).

1202. **Camphre de Bornéo** $C^{20}H^{18}O^2$. — Il nous arrive de Bornéo, de Sumatra, etc., une matière cristallisée qui exsude du *Dryobalanops camphora*. Ce corps possède l'odeur du camphre jointe à celle du poivre; il fond à 195° et il bout à 212°. Il ne diffère du camphre ordinaire que par 2 équivalents d'hydrogène : par conséquent, il est par rapport à lui ce que l'alcool est à l'aldéhyde. On peut, au moyen de l'acide azotique, lui enlever ces deux équivalents d'hydrogène et reproduire le camphre des laurinées, comme on peut oxyder

l'alcool et le changer en aldéhyde. En outre, il est susceptible de se combiner aux acides monobasiques avec élimination de deux équivalents d'eau, et ces composés doubles, analogues aux éthers composés, chauffés avec de la potasse fixent deux équivalents d'eau et reproduisent leurs générateurs (M. Berthelot).

On extrait du succin une matière qui a la composition du camphre de Bornéo et qui en diffère par son pouvoir rotatoire.

3° ESSENCES SULFURÉES.

Ces essences sont fournies presque exclusivement par les *Crucifères*, et les plantes de cette famille doivent à ces huiles essentielles leurs propriétés actives. Les espèces du genre *Sinapis* sont surtout remarquables à ce point de vue.

L'essence n'existe pas toute formée dans ces végétaux; elle se produit, comme l'essence d'amandes amères, par l'action de l'eau sur deux de leurs principes.

ESSENCE DE MOUTARDE NOIRE.

$C^6 H^5 S, C^2 Az S = 99 = 1237,5 = 4$ vol.

1203. **Extraction.** — M. Bussy a montré que la moutarde noire (*Sinapis nigra*) contient : 1° une sorte de ferment, nommé la *myrosine*, se rapprochant de l'albumine comme la synaptase; 2° un sel de potasse appelé le *myronate* de potasse, qui joue dans la formation de l'essence de moutarde le rôle que joue l'amygdaline dans la production de l'essence d'amandes amères.

En effet, si l'on fait digérer du tourteau de moutarde blanche avec de l'eau renfermant de l'acide myronique, l'odeur d'essence de moutarde apparaît, comme apparaît l'odeur d'amandes lorsqu'on mêle du tourteau d'amandes douces avec de l'amygdaline.

Pour préparer cette essence, on commence par pulvériser la moutarde noire, puis on l'exprime pour enlever l'huile grasse qu'elle contient. On délaye ensuite le tourteau dans l'eau froide, on le laisse macérer pendant quelques heures, et on distille dans un courant de vapeur.

Cette essence est un liquide incolore, ou à peine jaunâtre, dont les vapeurs sont très-irritantes. Sa densité est 1, 01 à 15°. Elle bout à 148°, la densité de sa vapeur est 3,4.

L'essence de moutarde s'unit directement à l'ammoniaque et forme un corps cristallisé nommé la *thiosinnamine* $C^8 H^8 Az^2 S^2$ que l'oxyde de mercure transforme en une base énergique, la *sinnamine* $C^8 H^6 Az^2$. Elle attaque l'oxyde de plomb et fournit la *sinapoline*, $C^{14} H^{12} Az^2 O^2$.

On reproduit l'essence de moutarde en faisant réagir le propylène iodé découvert par M. Berthelot sur le sulfocyanure de potassium.

$$C^6 H^5 I + KS, C^2 Az S = K I + \underbrace{C^6 H^5 S, C^2 Az S}_{\text{Essence de moutarde.}}$$

Or, le propylène iodé n'est autre que l'iodure d'allyle (l'éther iodhydrique de l'alcool allylique découvert par MM. Cahours et Hofmann); donc l'essence de moutarde est le *sulfocyanure d'allyle*.

ESSENCE D'AIL.

$C^6 H^5 S = 57 = 712{,}5$ 4 vol.

1204. L'essence d'ail est un liquide huileux, plus léger que l'eau, volatil et répandant une odeur d'ail très-forte.

Elle présente la composition du sulfure d'allyle, et elle constitue ce sulfure, et non pas un isomère, car on la reproduit artificiellement avec l'alcool allylique.

RÉSINES.

1205. Les résines sont le résultat de l'oxydation des essences; la térébenthine brute qui s'écoule des pins est un mélange d'essence et de résine, et toutes les essences brutes sont des mélanges d'huiles volatiles et de divers principes immédiats résineux.

On distingue les *résines* proprement dites, les *gommes résines*, qui sont des résines divisées dans un suc gommeux auquel

elles communiquent une apparence laiteuse, et les *baumes* qui contiennent de l'acide *benzoïque* ou de l'acide *cinnamique* uni à une huile essentielle d'une odeur suave.

Propriétés générales. — Les résines séparées de l'huile essentielle sont des corps solides, rugueux, cassants, quelquefois incolores, le plus souvent colorés en jaune ou en brun. Elles sont fusibles, mais non volatiles. Insolubles dans l'eau, elles se dissolvent facilement dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles. Elles sont en général incristallisables, elles brûlent avec une flamme fuligineuse. Elles sont tantôt neutres (résine de la Mecque, de copahu), tantôt acides (colophane) : les dissolutions alcooliques de ces dernières rougissent le tournesol.

Les résines séparées de l'huile essentielles sont ordinairement des mélanges.

1206. **Colophane, arcanson, brai sec.** — On donne ces noms à la résine des pins. Pour l'obtenir, on distillait à feu nu la térébenthine brute, après avoir séparé la partie de l'essence qui s'écoule au soleil ; aujourd'hui on commence à distiller la térébenthine dans un courant de vapeur d'eau, ce qui permet d'obtenir 3 0/0 d'essence de plus.

En France, la production annuelle de la térébenthine était de 150,000 tonnes en 1862, ce qui représentait une valeur de 27 millions de francs ; cette quantité s'accroît sans cesse, car on consacre chaque année de fortes sommes à la plantation en pins des dunes et des Landes du midi de la France.

Le résidu de cette distillation (colophane, arcanson, brai sec) est solide, jaunâtre, fusible, inflammable. Sa cassure est vitreuse. Ce corps est acide, il se dissout dans les alcalis pour former des sels, qu'on nomme improprement *savons de résine*, parce qu'ils ont la propriété de faire mousser l'eau dont on se sert dans le collage des papiers.

La colophane n'est pas un principe immédiat défini, car on peut en séparer trois acides distincts. Ces acides (silvique, pinique, pimarique) sont isomères, leur formule est $C^{40}H^{30}O^4$.

1207. Parmi les autres résines nous citerons :

Le *mastic* qui exsude du *Pistacia lentiscus* (Térébinthacées),

Le *succin*, résine fossile qu'on trouve dans les lignites ou dans les sables d'alluvion de la Baltique en rognons jaunes, semblables à la gomme, renfermant généralement des insectes.

La **résine animé** qui provient de l'*Hymenæa courbaril* (Légumineuses).
La **sandaraque** — du *Thuya articulata* (Conifères).
La **résine élémi** — des *Amyris* ou *icica* (Térébinthacées).
La **résine copal** — des *Hymenæa* (Légumineuses).
La **résine tacamaque** — du *Fagara octandra* (Xanthoxylées).
Le **sang-dragon** — du *Ptérocarpus draco* (Légumineuses), et du *Calamus draco* (Palmiers).
La **gomme laque** qui exsude du *Croton lacciferum* (Euphorbiacées) et de divers *Ficus* (Artocarpées) par la piqûre d'un hémiptère (*Coccus lacca*).
Le **ladanum** qui s'écoule du *Cistus creticus* (Cistinées).
La **poix de Bourgogne** qui suinte de l'*Abies excelsa* (Conifères).

GOMMES-RÉSINES.

1208. Les principales sont :

La **gomme-gutte** fournie par l'*Hébradendron cambogiodes* (Guttifères).
La **scammonée** fournie par le *Convolvulus scammonia* (Convolvulacées).
La **gomme ammoniaque** fournie par le *Dorema ammoniacum* (Ombellifères).
Le **galbanum** fourni par le *Bubon galbanum* et le *Galbanum officinale* (Ombellifères).
L'**opopanax** fourni par l'*Opopanax chironium* (Ombellifères).
Le **sagapenum** fourni par un *Ferula* (Ombellifères).
Le **bdellium** fourni par l'*Heudelotia africana* (Térébinthacées).
L'**assa fœtida** fournie par les *Ferula assa fœtida et orientalis* (Ombellifères).
La **myrrhe** fournie par le *Balsamodendrum myrrha* (Térébinthacées,
L'**euphorbe** fournie par divers *Euphorbia* (Euphorbiacées).

BAUMES.

1209. Les principaux sont le baume du *Pérou*, de *Tolu*, du *Canada*, le *Styrax* et le *benjoin*.

Emploi des résines. — Le principal est la confection des vernis et de la cire à cacheter. Les vernis sont des dissolutions de résines dans l'alcool, dans les essences ou dans les huiles grasses, dissolutions qui, étendues au pinceau sur les métaux, les bois, les toiles, laissent après leur dessiccation un dépôt mince, adhérent, doué de brillant et d'éclat.

Les vernis à l'alcool se dessèchent très-vite, les vernis à l'essence et les vernis à l'huile sèchent plus lentement. On prend pour faire ces derniers des huiles siccatives.

Voici la composition de quelques vernis :

Vernis à l'alcool pour meubles.

Copal tendre	90
Sandaraque	180
Térébenthine de Venise	65
Mastic	90
Alcool	1000

Vernis à poncer pour meubles.

Gomme-laque	500
Alcool	1000

Vernis couleur d'or.

Laque en grains	8
Sandaraque	8
Térébenthine	4
Sang-dragon	1
Curcuma	0,25
Essence	64

Vernis à l'huile de copal.

Copal fondu	600
Mastic	18
Oliban	30
Huile d'aspic	23
Huile de lin	1000

Vernis pour graver sur cuivre.

Mastic	30
Asphalte	13
Cire jaune	46

Vernis pour tableaux.

Térébenthine	43
Camphre	15
Mastic	360
Essence de térébenthine	1000

Cire à cacheter.

Laque en écailles	48
Térébenthine	12
Baume du Pérou	1
Vermillon ou vert-de-gris, etc	36

GOMMES.

1210. On donne ce nom à des substances incristallisables qui rendent l'eau mucilagineuse et qui produisent un même acide, l'acide *mucique*, lorsqu'on les soumet à l'action de l'acide azotique. On en distingue trois espèces :

L'*arabine*, principe constituant la gomme arabique, qui s'écoule naturellement de diverses espèces d'acacias, *A. vera, A. arabica, A. senegalensis* (Légumineuses),

la *cérasine* qui exsude de nos arbres fruitiers,

et la *bassorine* qui découle des astragales, *A. verus, A. creticus* (Légumineuses).

1211. **Arabine.** $C^{12} H^{11} O^{11}$. — Cette matière forme de petites masses arrondies jaunâtres, à demi transparentes, de saveur fade et un peu douce.

A 120° elle perd un équivalent d'eau ; à 150° elle devient semblable à la bassorine.

Elle se dissout dans l'eau en toutes proportions ; cette solution, qui est lévogyre, devient dextrogyre quand on la traite par l'acide sulfurique. Elle est insoluble dans l'éther et dans l'alcool.

Par une longue ébullition avec l'acide sulfurique étendu, elle fournit du glucose.

Elle précipite le sous-acétate de plomb.

Elle se distingue des autres gommes par la propriété de donner avec les sels de peroxyde de fer des flocons orangés solubles dans les acides.

1212. **Cérasine ou gomme du pays.** — Elle est isomérique avec l'arabine.

Elle se gonfle dans l'eau et ne s'y dissout qu'à moitié, le reste cependant devient soluble avec le temps. Ces dissolutions ne précipitent pas le sulfate de fer; à la longue, elles

acquièrent cette propriété, et par suite la cérasine se transforme en arabine.

1213. **Bassorine.** — La gomme adragante et la gomme de Bassora ont la forme de petites lanières contournées. Elles ne ne sont pas constituées par la bassorine pure. En effet, cette dernière est insoluble dans l'eau ; or, il y a une certaine quantité de cette gomme qui se dissout dans ce liquide et qui est probablement de l'arabine ; elle renferme en outre de l'amidon, car elle bleuit au contact de l'iode.

La bassorine se gonfle dans l'eau d'une façon considérable, et ne s'y dissout pas, à moins qu'on ne l'y fasse bouillir longtemps : elle passe alors à l'état d'arabine.

L'eau acidulée par l'acide sulfurique la transforme en glucose beaucoup plus facilement que les autres.

L'analyse de ces gommes ayant montré à M. Fremy qu'elles contiennent toutes des proportions notables de chaux, il admet que ces corps sont de véritables sels (gummate, métagummate de chaux).

MATIÈRES COLORANTES.

1214. Les substances colorantes se rencontrent dans les parties les plus diverses des végétaux. Souvent, la coloration ne préexiste pas, mais elle se développe au contact de l'oxygène. Malgré cela, la matière colorée est encore altérable par l'oxygène, car à la longue les couleurs s'affaiblissent et finissent même par disparaître. On dit qu'une couleur est *bon* ou *mauvais teint*, suivant que l'altération de la nuance est lente ou rapide.

Ces substances sont en général solubles dans l'eau. Les acides et les bases modifient la couleur de beaucoup d'entre elles. Certaines matières colorées (l'acide picrique) se fixent directement sur les tissus. D'autres, n'ayant pas d'adhérence pour les fibres, exigent qu'on dépose sur elles une substance possédant la faculté de se combiner au tissu et à la substance colorée, qui se précipite alors à l'état insoluble (*laque*). Cet intermédiaire se nomme le *mordant*.

1215. **Mordants.** — Le mordant le plus usité est l'alumine. On se sert aussi des oxydes de fer, de cuivre, d'étain, etc. On emploie divers sels de ces bases, mais surtout les acétates, parce que ces sels cèdent plus aisément leurs bases aux tissus.

Tantôt on mordance l'étoffe avant de la plonger dans la solution colorée, tantôt le mordant est dans le bain de teinture lui-même.

La température du bain varie suivant la nature de la couleur, etc.

Lorsque les matières colorantes sont insolubles on les dissout dans des liquides appropriés. Les fils se colorent plus facilement que les tissus, et, toutes les fois qu'on le peut on teint avant le tissage.

La teinture unie se comprend d'elle-même, mais la tein-

ture d'une étoffe en nuances diverses exige des moyens assez compliqués qui sont très-perfectionnés aujourd'hui :

1° L'étoffe étant revêtue d'une couleur uniforme, on en décolore certaines parties par un *rongeant* (1123) et on applique sur ces points d'autres couleurs.

2° On mordance l'étoffe et on fait en certains points des *réserves* au moyen de substances qui s'opposent à la fixation du principe colorant.

3° On plonge l'étoffe dans le bain de teinture après avoir eu soin de ne pas mordancer les parties qu'on doit colorer d'une autre nuance.

4° On fait usage de matières colorantes épaissies et on les applique seulement sur les parties de l'étoffe qu'on veut teindre de cette nuance.

Pour préparer les tissus on a recours à des agents qui varient avec la nature de la fibre.

La *soie écrue* renferme une matière grasse qu'on enlève par l'ébullition avec de l'eau de savon : c'est le *décreusage*. On opère le *blanchiment* par l'acide sulfureux (289).

La laine est souillée par le *suint* : on l'enlève par des liqueurs alcalines. On blanchit le tissu par l'acide sulfureux et par de l'eau de savon.

Le *chanvre*, le *lin*, le *coton*, sont blanchis par le chlorure de chaux et par des solutions alcalines.

MATIÈRES COLORANTES BLEUES.

1216. **Indigo.** — Cette matière colorante se rencontre dans le pastel (*isatis tinctoria*), dans le *polygonum tinctorium*, mais surtout dans diverses espèces d'*indigofera* croissant aux Indes et dans l'Amérique du Sud.

Les feuilles sont enlevées après la floraison, séchées au soleil et infusées, pendant quelques heures, dans le triple de leur volume d'eau. La dissolution décantée est agitée à l'air, puis mêlée à une petite quantité d'eau de chaux : il en résulte un dépôt qu'on lave, qu'on comprime et qu'on coupe en pains.

La matière colorante n'existe pas dans la plante. Elle se

développe dans l'extrait aqueux par l'action de l'oxygène ou des alcalis, ou par cette double influence.

L'indigo du commerce renferme au plus 45 pour cent de matière colorante bleue, *indigotine;* le reste est formé de carbonate de chaux, de résines, etc.

Il se présente en morceaux irréguliers, légers, sans saveur, à cassure terne. Leur surface devient brillante et cuivrée quand on la frotte avec l'ongle ou avec un autre corps dur.

1217. **Indigo blanc,** $C^{16}\ H^6\ Az\ O^2$. — L'indigo se décolore en présence des agents réducteurs en donnant une matière nommée indigo blanc $C^{16}\ H^6\ Az\ O^2$.

On peut obtenir l'indigo blanc par plusieurs moyens, et notamment par le procédé suivant, donné par M. Dumas :

On remplit entièrement un flacon ou un tonneau, suivant les quantités sur lesquelles on opère, avec

1 p. d'indigo,
2 p. de sulfate de fer,
3 p. de chaux éteinte,
et 200 p. d'eau chaude,

puis on ferme le vase hermétiquement : au bout de deux ou trois jours, il est rempli d'un liquide à peine coloré en jaune.

Que s'est-il passé? La chaux a précipité le protoxyde de fer; celui-ci s'est transformé en sesquioxyde par la décomposition de l'eau, et l'hydrogène de cette eau s'est fixé sur l'indigo pour le décolorer.

En effet, si l'on décante le liquide clair et qu'on sature la chaux par l'acide chlorhydrique, il se précipite des flocons blancs qui reprennent à l'air leur couleur bleue, mais qu'on peut obtenir en poudre tout à fait incolore si on les lave avec de l'eau privée d'air et qu'on les sèche dans le vide ou dans un courant d'acide carbonique : ce corps, éminemment altérable à l'air, se dissout dans les alcalis en leur donnant une teinte jaunâtre.

1218. **Indigotine,** $C^{16}\ H^5\ Az\ O^2$. On jette sur un filtre l'indigo blanc, on le lave et on l'abandonne à l'air. L'indigotine

se développe rapidement et se présente en cristaux extrêmement fins.

On prépare l'indigotine en prismes droits bien nets, soit en distillant l'indigo à une douce chaleur dans un courant d'hydrogène, soit en le sublimant simplement dans un têt. Il se produit une magnifique vapeur violette qui se condense en cristaux à la surface de la masse sur laquelle on a opéré.

L'indigotine est une matière dépourvue d'odeur et de saveur, insoluble dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique, dans les alcalis, dans l'alcool.

Elle possède la composition du cyanure de benzoïle.

L'indigo se dissout dans l'acide sulfurique concentré ne renfermant pas d'acide nitrique, et lui communique une magnifique teinte bleue.

Il se forme, suivant les proportions des acides conjugués divers, nommés,

l'acide sulfo-purpurique,
— sulfo-indigotique,
— hyposulfo-indigotique.

Le second est employé en teinture sous le nom de *sulfate d'indigo* ou de bleu de *Saxe*. Pour le préparer on verse sur un kilogr. d'indigo pulvérisé, un kilogr. d'acide de Nordhausen et un kilogr. d'acide sulfurique ordinaire préalablement mélangés. On laisse en contact pendant 48 heures, on chauffe au bain-marie et l'on ajoute une quantité d'eau suffisante pour que la liqueur marque 18° à l'aréomètre.

Pour teindre directement en indigo, on fait ce que l'on appelle une *cuve d'indigo*. On prépare de l'indigo blanc avec le sulfate de fer et la chaux et on en imprègne les étoffes, qu'on expose ensuite à l'air pour les bleuir.

Quand on examine à la lumière et par transmission des liqueurs obtenues avec l'indigo, elles semblent pourpres, tandis que les solutions de bleu de Prusse paraissent bleues dans les mêmes circonstances. Il est possible au microscope de distinguer par ce moyen la nature d'un bleu déposé sur un tissu.

1219. **Acide anthranilique** $C^{14}H^6AzO^3$, HO. **Aniline** $C^{12}H^7Az$. — L'acide anthranilique se forme quand on jette de l'indigo dans un vase en fonte contenant une solution concentrée de potasse chauffée vers 150°; on agite à l'air, ou même on ajoute un peu de bioxyde de manganèse. En reprenant par l'eau la masse refroidie, on obtient une dissolution d'anthranilate de potasse, qui, mise au contact d'un acide minéral, donne un précipité d'acide anthranilique, corps qui est fusible, volatil et cristallisable en aiguilles brillantes.

Lorsqu'on le chauffe rapidement il se dédouble en aniline et en acide carbonique :

$$C^{14}H^7AzO^4 = C^{12}H^7Az + 2CO^2.$$

Isatine $C^{16}H^5AzO^4$. — Ce corps est un produit d'oxydation de l'indigo comme l'acide anthranilique.

Pour le préparer on met 1 kilogr. d'indigo en suspension dans de l'eau, on porte à l'ébullition et on verse de l'acide azotique jusqu'à ce que la couleur ait disparu.

On étend alors avec beaucoup d'eau : l'isatine se précipite en flocons que l'on dissout dans la potasse, qu'on reprécipite par l'acide chlorhydrique, puis qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante. Cette matière forme des prismes orangés, fusibles, volatils, solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante. L'isatine donne, sous l'influence du chlore :

la chlorisatine.	$C^{16}H^4ClAzO^4$
et la bichlorisatine	$C^{16}H^3Cl^2AzO^4$.

Chacun de ces produits se dédouble d'une façon analogue quand on le chauffe avec de la potasse fondue, et l'on obtient :

l'aniline.	$C^{12}H^7Az$,
la chloraniline. . . .	$C^{12}(H^6Cl)Az$,
la bichloraniline . . .	$C^{12}(H^5Cl^2)Az$.

L'isatine, soumise aux influences réductrices, se comporte comme l'indigo. Il se forme un corps cristallisé en aiguilles nommé l'*hysathyde* $C^{16}H^6AzO^4$.

Acide picrique ou carbozotique $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$. — Ce corps (1199) est de l'acide phénique trinitré. Il se produit par

l'action de l'acide nitrique sur une foule de substances. Il se forme quand on chauffe l'indigo avec l'acide nitrique concentré tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes.

Cet acide est une matière colorante très-précieuse, car elle s'applique sans mordant. Seul il donne du jaune ; mélangé à l'indigo, il fournit du vert.

MATIÈRES COLORANTES VERTES.

1220. On ne connaît qu'une seule substance verte naturelle, et encore n'est-ce que depuis peu d'années, et est-elle très-chère. C'est le *vert de Chine* ou *lo-kao*, qu'on retire de certains nerpruns. La couleur reste verte à la lumière.

Les verts en teinture s'obtiennent par des mélanges de bleus et de jaunes ; c'est pourquoi ils présentent à la lumière l'une ou l'autre de ces teintes.

MATIÈRES COLORANTES JAUNES.

1221. Les principales sont :

Le bois jaune, qui est en grosses bûches provenant du *Morus tinctoria*. Il fournit une matière isolée par M. Chevreul, nommée le *morin*, qui est un mélange d'un premier acide, nommé *morinique*, et d'un autre appelé *morintannique*, parce qu'il a les propriétésdu tannin : ainsi, il se dédouble en glucose et en un acide homologue de l'acide gallique.

Le *quercitron* ou *Quercus tinctoria*, qui contient la *quercitrine* $C^{38}H^{20}O^{22}$, substance découverte par M. Chevreul, qui jaunit en présence des alcalis, et qui se dédouble, au contact de l'acide sulfurique faible, en glucose et en *quercitréine* $C^{26}H^{10}O^{12}$.

La *gaude* ou *réséda luteola*, qui renferme, d'après M. Chevreul, la *lutéoline*, corps cristallisable, volatil, incolore, mais qui jaunit à l'air en présence des mordants.

Le *rocou*, matière retirée des fruits du *Bixa orellana*, qui renferme deux substances colorantes, l'*orelline* qui teint en jaune, et la *bixine* qui teint en orangé. Cette dernière est cristallisable et semble donner la première en s'oxydant à l'air.

Le *jaune indien* ou *purrée*, qui renferme un acide nommé *euxanthique*.

Le *fustet*, le *curcuma*, la *graine d'Avignon* ou *Nerprun*, le *genestrole ou genêt*, etc.

MATIÈRES COLORANTES ROUGES.

1222. La principale est la *garance* ou *alizeri*, qui est la poudre de la racine du *Rubia tinctorum*.

Garance. — Cette plante vient en Orient, aux Indes; elle est cultivée avec plein succès en Hollande et en France, surtout en Alsace, et dans les environs d'Avignon.

La matière colorante ne préexiste pas dans la garance. La racine ne renferme qu'un liquide faiblement teinté de jaune. Abandonné à l'air il se trouble et prend peu à peu une belle couleur rouge (M. Decaisne.)

Suivant certains auteurs, le principe de la couleur est un corps nommé l'acide *rubérythrique*, qui se dédouble en sucre et en matière colorante. Ce serait donc une substance analogue au tannin du chêne, à l'acide morintannique, un *glucoside*, en un mot.

Alizarine $C^{20}H^6O^6$. — Cette matière, retirée de la garance par MM. Robiquet et Collin, en est le principe coloré principal, car elle fournit toutes les couleurs que la garance permet d'obtenir. Elle se présente en aiguilles orangées, volatiles sans décomposition, à peine solubles dans l'eau froide, et se dissolvant mieux dans l'alcool et dans l'éther.

Elle fournit avec la chaux un précipité bleu, avec les alcalis des solutions pourpres qui, traitées par l'alun, donnent un beau précipité rouge (*laque de garance*).

Pour la préparer, on fait tomber peu à peu sur la poudre de garance les deux tiers de son poids d'acide sulfurique concentré, en agitant sans cesse le mélange. Au bout de quelques jours on jette cette masse dans l'eau, et on la lave pour enlever tout l'acide. Les matières ligneuses ont été charbonnées dans ce traitement : aussi sont-elles noires et appelle-t-on *charbon sulfurique* ou *garancine* ce résidu, forme

de charbon et d'alizarine, qui sert à teindre directement.

Pour extraire l'alizarine pure de ce produit, on le distille, ou bien on le traite par l'alcool froid pour enlever quelques matières étrangères, puis par l'alcool bouillant : l'alizarine se dissout et cristallise par le refroidissement et par l'évaporation de la solution.

On a retiré aussi de la garance une matière cristallisable en prismes orangés, nommés la *purpurine* et dont la formule est $C^{18}H^6O^6$. Elle se dissout dans la solution d'alun, tandis que l'alizarine n'y est pas sensiblement soluble.

Suivant certains chimistes, la garance renferme, outre ces deux principes, deux et même six autres matières colorantes.

Bois de teinture, campêche. — M. Chevreul a retiré du *bois de campêche* une matière colorable, l'*hématine* ou *hématoxyline*. Pour la préparer, on fait une décoction du bois, on l'évapore à siccité et on traite le résidu par l'alcool : l'hématine se dépose en cristaux jaunâtres.

Ce corps, soumis à l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque, prend rapidement une teinte rouge par sa transformation en une substance non azotée, l'*hématéine* :

$$\underbrace{C^{16}H^8O^7}_{\text{Hématine.}} - O - H^2 = \underbrace{C^{16}H^6O^6}_{\text{Hématéine.}}$$

L'ammoniaque ne sert donc qu'à faciliter la réaction. L'hématéine est un corps cristallisé, violacé, à reflets métalliques.

Les bois de *Brésil*, de *Sainte-Marthe*, de *Fernambouc*, renferment une matière cristallisable, incolore, la *brésiline*. Celle-ci se colore en pourpre par l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque, en produisant une matière colorée, la *brésiléine*. Le bois de Fernambouc (Amérique du Sud) est le plus riche en matière colorante.

Le bois de *santal* doit sa couleur à un principe résinoïde, la *santaline*.

Les fleurs du carthame (*Carthamus tinctorius*) donnent des teintes roses très-tendres, mais très-fugaces. On commence par enlever une substance jaune au moyen d'un lavage prolongé à l'eau froide. On traite ensuite les fleurs par une dis-

solution de carbonate de soude, on plonge l'étoffe dans cette liqueur qui est jaune, et on y verse de l'acide acétique qui, saturant la soude, développe une magnifique coloration rose due à un principe colorant nommé *l'acide carthamique*.

L'*orcanette*, racine du *Lithospermum tinctorium*, qui croît naturellement dans le midi de la France, sert également à teindre en rouge.

Cochenille. — La cochenille est un insecte (*Coccus cacti*) qui vit sur les *nopals*. Il contient, à ce qu'il paraît, deux produits colorants ; le principal est l'acide *carminique*, l'autre est azoté et mal connu.

Le carmin est un mélange d'acide carminique et de diverses substances étrangères. Pour l'obtenir, on verse de la crême de tartre ou de l'alun dans un décoction de cochenille. La *laque carminée* se prépare en versant de l'alun dans une dissolution de cochenille opérée par le carbonate de soude.

Les matières colorantes du *lac-dye* et du kermès (*Coccus ilicis*) ont de l'analogie avec l'acide carminique.

MATIÈRES COLORANTES VIOLETTES.

1223. **Orseille.**—On donne ce nom à des matières colorantes obtenues avec divers lichens appartenant aux genres *roccella*, *lecanora*, *variolaria*, *evernia*. La couleur ne préexiste pas dans ces végétaux ; on la développe en les mettant en macération pendant un mois environ avec de l'ammoniaque en présence de l'air ; autrefois on se servait d'urine au lieu d'ammoniaque. Le produit obtenu est peu stable ; on le connaît sous le nom d'*orseille en pâte*. Le *carmin* d'orseille est le produit de l'évaporation des eaux avec lesquelles on épuise l'orseille en pâte. MM. Guinon et Cie fabriquent sous le nom de *pourpre française* un produit beaucoup plus stable, obtenu par le même moyen, mais sous l'influence d'une température de 60° à 80°.

Tournesol. — On donne le nom de *tournesol en drapeaux* à des chiffons teints par la maurelle (*Croton tinctorium*). On écrase cette plante, on en exprime le jus, puis on y plonge des chiffons qu'on expose ensuite à des vapeurs ammonia-

cales produites par l'urine ou par l'ammoniaque aqueuse. Ils prennent une teinte bleu foncé qu'on enlève ensuite, et qu'on emploie à colorer la croûte des fromages de Hollande et les papiers qui servent à envelopper le sucre.

Tournesol en pains. — On sèche et on pulvérise les lichens à orseille, et on les place dans les auges avec de l'urine et la moitié de leur poids de potasse du commerce. Il en résulte une pâte molle qui fermente et à laquelle on rajoute de temps en temps de l'urine jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte bleu foncé. On y introduit alors de la craie, de manière à amener la masse à une consistance telle qu'on puisse la mouler en petits pains. Le tournesol ne sert pas en teinture ; on connaît ses emplois fréquents dans les laboratoires : on en a retiré cinq ou six matières colorantes (*acide litmique*, etc.).

Les principes colorables des lichens paraissent assez nombreux : l'un d'eux, le principal, est la *lécanorine*, ou acide *lécanorique* $C^{16}H^8O^8$, qu'on obtient en traitant divers lichens et notamment le *Lecanora parella* par l'éther.

C'est un corps blanc cristallin très-peu soluble dans l'eau.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau de chaux ou de baryte il se transforme en acide carbonique et en orcine,

$$C^{16}H^8O^8 + 2\,CaO = 2\,(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{14}H^8O^4}_{\text{Orcine.}}.$$

Il paraît exister dans chaque espèce de lichen un acide analogue à l'acide lécanorique (évernique, érythrique) qui donne de l'orcine par un dédoublement semblable. D'après ces faits, l'orcine serait le produit le plus important, celui qui joue le rôle principal dans le développement de l'orseille et du tournesol.

Orcine $C^{14}H^8O^4,2HO$. — Ce corps est à peine coloré en jaune ; il a une saveur douce, il cristallise en beaux prismes fusibles vers 100°, volatils à 287°. La densité de sa vapeur est 5, 7.

Le brome la transforme en bromorcine $C^{14}H^5Br^3O^4$.

Le fait saillant de l'histoire de l'orcine est l'action qu'elle éprouve en présence d'un mélange d'air, d'eau, et d'ammoniaque. L'expérience réussit bien en mettant sous une cloche

de l'orcine en poudre dans une petite capsule qu'on place sur un verre à pied renfermant une solution concentrée d'ammoniaque. L'orcine se colore rapidement, et se change finalement en un corps défini, l'*orcéine*.

$$\underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Orcine.}} + AzH^{3} + O^{6} = \underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{6}}_{\text{Orcéine.}} + 4HO.$$

Ce corps communique à l'ammoniaque une belle teinte pensée, aux autres alcalis une nuance violacée, à l'alcool une couleur écarlate ; les acides précipitent la matière colorante de ces solutions.

La meilleure manière de préparer l'orcine consiste à faire bouillir les lichens *roccella* ou *lecanora* avec un lait de chaux : il se sépare du carbonate de chaux. On filtre, on évapore la liqueur aux trois quarts, on précipite la chaux par l'acide carbonique et on amène le liquide à consistance sirupeuse. On dissout l'orcine en traitant ce sirop par l'alcool bouillant, et on la purifie par des cristallisations dans l'éther (M. de Luynes).

MATIÈRES COLORANTES NOIRES

1224. Les principales sont la *noix de galles* (1136), le *sumac*, tiges et feuilles du *Rhus coriaria* desséchées et pulvérisées, et le *cachou*. Cette dernière substance se prépare en faisant bouillir dans l'eau la noix de l'*Areca catechu* (Palmiers), ou la partie intérieure du bois de l'*Acacia catechu* (Légumineuses), et en évaporant la solution à consistance d'extrait.

MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES.

1225. *Historique.* — Depuis bien longtemps les chimistes avaient observé que les sels d'aniline donnaient naissance, dans certaines circonstances, à des colorations plus ou moins fugaces ; ce fut Perkin, en Angleterre, qui le premier imagina un procédé pour la préparation industrielle d'un violet dérivé de l'aniline. Sa découverte date de l'année 1858 ; un grand nombre de chercheurs se mirent alors à l'œuvre, et parvinrent bientôt à améliorer son procédé. Une année s'écoula ; les violets d'aniline avaient pris une grande vogue, quand M. Hofmann

publia un mémoire sur l'action du bichlorure de carbone sur l'aniline, et signala dans cette réaction la production d'une matière colorante d'un cramoisi magnifique.

Peu de temps après, M. Verguin, chimiste de Lyon, obtint un brevet pour la fabrication d'un rouge dérivé de l'aniline au moyen du bichlorure d'étain.

Dans un espace de quelques mois, plusieurs chimistes publièrent une série de travaux sur cette matière colorante et un grand nombre de brevets furent pris. Sans entrer ici dans aucun détail sur la valeur respective de tous ces procédés, nous dirons qu'ils ont pour objet la transformation de l'aniline en une matière colorante rouge identique, et qu'ils ne diffèrent que dans le choix de l'agent employé pour obtenir ce produit coloré. Nous citerons, comme exemples, le nitrate de mercure, l'acide nitrique, l'oxyde puce de plomb, l'acide arsénique, etc.

Quelques mois plus tard, MM. Girard et De Lair prirent un brevet pour la production d'un bleu et d'un violet d'aniline; les détails opératoires ont été quelque peu modifiés, mais le principe de ce procédé n'a pas changé.

1226. **Violets d'aniline** (1).— De tous les violets d'aniline le plus anciennement connu, avons-nous dit, est celui de Perkin; il est désigné dans le commerce sous une foule de noms, tels que ceux d'*indisine*, d'*aniléine*, d'*harmaline*, de *rosolane*, etc.

On le prépare de la manière suivante : Dans une grande cuve en bois chauffée à la vapeur, on dissout à chaud de l'aniline dans de l'acide sulfurique étendu; on laisse refroidir et l'on ajoute du bichromate de potasse dissous dans l'eau. Le mélange se trouble et noircit; on agite de temps en temps, et l'on verse assez d'eau pour remplir la cuve. Dans cette réaction l'acide chromique perd une partie de son oxygène et passe à l'état de sesquioxyde de chrome.

On filtre, on lave le précipité à l'eau d'abord, à l'huile de houille ensuite, pour le débarrasser d'une matière goudronneuse brune, produite par une suroxydation de l'aniline, et finalement on épuise la pâte par l'eau bouillante. La solu-

(1) Ces renseignements nous ont été communiqués par M. Bardy, directeur d'une fabrique importante de matières colorantes de l'aniline.

tion filtrée, et précipitée par une addition de soude caustique, abandonne un abondant précipité brun verdâtre qui constitue la matière colorante suffisamment pure pour être livrée au commerce. Le rendement en matière colorante atteint quelquefois 100 0/0 du poids de l'aniline employée, mais il n'est habituellement que de 60 à 70 0/0.

1227. **Rouge d'aniline. Fuchsine.** — Beaucoup de procédés ont été indiqués pour la préparation du rouge d'aniline, mais le meilleur est sans contredit celui qui repose sur l'emploi de l'acide arsénique.

On introduit dans une grande marmite en fonte 100 p. d'aniline et 180 p. d'acide arsénique; on chauffe graduellement jusqu'à 180°, et en brassant continuellement. Au bout de 6 à 7 heures, la réaction étant achevée, l'on verse le produit dans de grands bacs en tôle, où il se refroidit. On obtient une substance cassante, fusible à 100°, qui contient de l'acide arsénique, de l'acide arsénieux, des matières résineuses brunes et violettes résultant d'une oxydation supérieure de l'aniline, et enfin le rouge d'aniline combiné à l'acide arsénique.

Le moyen le plus rationnel pour extraire le principe colorant à l'état de pureté, consiste à dissoudre le rouge brut, à l'aide de la chaleur, dans l'acide chlorhydrique dilué, et à verser ensuite dans cette solution du carbonate de soude en excès. La matière colorante monte à la surface sous forme d'une écume visqueuse, verte, à reflets d'ailes de cantharides; on la redissout à l'ébullition dans une eau légèrement acidulée par un acide soit minéral, soit organique, suivant la nuance que l'on veut obtenir. La solution abandonne par le refroidissement le produit sous forme cristalline d'un vert magnifique.

La formation de cette matière colorante a donné lieu à beaucoup d'interprétations plus ou moins erronées, mais il était réservé aux magnifiques travaux de M. Hofmann de soulever le voile qui couvrait toutes ces préparations et toutes ces formules empiriques. Il a montré que le rouge, connu sous les noms de *fuchsine*, *azaléine*, *magenta*, etc., est une combinaison saline d'un acide minéral ou organique avec une

base tout à fait incolore qu'il nomma *rosaniline*. Sa théorie a rendu compte en outre de ce fait bien constaté, que l'aniline pure ne peut fournir de matières colorantes, tandis qu'un mélange d'aniline et de toluidine donne un produit très-pur et très-beau.

Les analyses de la rosaniline conduisent à la formule

$$C^{40}\,H^{19}\,Az^3.$$

Or, en admettant que la réaction se passe entre deux équivalents de toluidine et 1 équivalent d'aniline, et qu'il y ait élimination d'hydrogène, on peut établir l'égalité :

$$\underbrace{2\,(C^{14}\,H^9\,Az)}_{\text{Toluidine.}} + \underbrace{C^{12}\,H^7\,Az}_{\text{Aniline.}} = C^{40}\,H^{19}\,Az^3 + H^6$$

1228. **Bleu d'aniline.** — La fuchsine, chauffée à 180° avec de l'aniline anhydre, donne naissance à une autre matière colorante passant par toutes les nuances depuis le violet le plus riche jusqu'au bleu le plus pur. On arrête la réaction dès que l'on a atteint la nuance que l'on désire, ce dont on s'assure en jetant une petite goutte de produit sur une lame de verre et en regardant par transparence. On laisse refroidir, on enlève l'excès d'aniline par un lavage à l'acide chlorhydrique ou à l'acide sulfurique, et l'on termine par un lavage à l'eau bouillante pour débarrasser le produit des dernières traces du sel d'aniline. Le produit est séché sur des plaques chauffées à la vapeur, pilé et livré au commerce.

Il est bien entendu que plus la réaction est poussée loin, plus le produit tire sur le bleu pur. On arrive ainsi à produire des bleus qui détrônent par leur éclat toutes les autres matières employées précédemment.

La transformation du rouge en bleu ne s'opère bien qu'avec des sels de rosaniline à acide organique. Comme la préparation de ces sels est coûteuse et difficile, on emploie, pour aider la réaction, un corps auxiliaire dont le genre d'action n'est pas encore bien déterminé. Certains fabricants se servent d'acide benzoïque, d'autres remplacent ce produit,

d'un prix assez élevé, par de l'acide acétique, de l'acétate de plomb, de l'acide urique, etc.

Pendant la réaction il se dégage des torrents d'ammoniaque, et le produit final est un sel d'une base incolore analogue à la rosaniline, et à laquelle M. Hofmann a assigné la formule

$$C^{76}H^{33}Az^{3}O^{19}.$$

Nous répéterons ici ce que nous avons dit au sujet de la rosaniline; le choix de l'acide qui doit former le sel n'est pas indifférent pour terminer le produit dont la nuance peut varier à l'infini suivant l'acide ou le mélange d'acides employés.

C'est encore à M. Hofmann (car, dans l'étude de ces matières colorantes, son nom se retrouve à chaque pas) que l'on doit la découverte d'un nouveau violet obtenu par la réaction de l'iodure d'éthyle sur la rosaniline.

Dans une grande marmite de Papin on introduit une solution alcoolique de rosaniline avec le double de son poids d'iodure d'éthyle, et on chauffe ce mélange pendant 3 à 4 heures à 100°, en ayant soin de ne jamais dépasser cette température. Au bout de ce temps on traite le produit à chaud par une solution alcaline caustique pour enlever l'iode qui sert à une nouvelle opération. Le résidu colorant, traité par l'acide chlorhydrique, constitue un sel se dissolvant dans l'alcool avec une grande richesse de nuance. Ce produit est surtout recherché pour la teinture en soie, parce qu'avec lui on obtient des violets d'une vivacité et d'une richesse de tons incomparables. L'aniline n'est pas le seul corps susceptible d'opérer la transformation du rouge en bleu, la naphtylamine réussit également très-bien.

Vert, noir, grenats et jaune d'aniline. — Tous les aldéhydes, chauffés avec du rouge d'aniline en présence d'acide sulfurique concentré, donnent naissance à du bleu. Les bleus formés par ces agents réducteurs ne peuvent rivaliser comme éclat avec ceux dont nous venons de parler, et ils seraient tombés complétement dans l'oubli si un industriel de Paris, M. Eusèbe, n'avait eu l'heureuse idée de les mettre en contact avec une solution d'hyposulfite d'alcalin. — En opé-

rant dans un milieu légèrement acide, l'hyposulfite se décompose, l'acide sulfureux réagit sur le bleu, et après quelques minutes de contact, on obtient une magnifique dissolution verte, capable de teindre les tissus en cette nuance, et restant verte à la lumière artificielle.

La science et l'industrie n'ont pas encore dit leur dernier mot. On est arrivé à faire un noir d'aniline qui sert pour l'impression des tissus. On vient de livrer au commerce un grenat d'aniline qui laisse bien loin derrière lui tous ceux qu'on fabriquait anciennement avec l'orseille, soit pour l'éclat, soit pour le prix. Enfin on a constaté ces jours derniers que, dans la fabrication du rouge d'aniline, il se produit une matière résinoïde jaune brun, qu'on peut isoler par l'action des acides et qui, purifiée par ses procédés encore mal connus, fournit une matière colorante jaune très-belle. Celle-ci, à son tour, soumise à l'influence du bichromate de potasse produit du grenat.

L'emploi de ces couleurs, très-restreint dans les commencements, alors qu'elles valaient jusqu'à 1,200 et 1,500 francs le kilog., tend à se généraliser de plus en plus, surtout depuis que les améliorations incessantes que la science et l'industrie ont apportées dans cette fabrication, ont permis de livrer des produits d'une pureté et d'un bon marché tels qu'ils ne redoutent plus aucune concurrence.

PRINCIPES GÉLATINEUX DES FRUITS.

1229. On trouve dans les fruits verts une substance insoluble (*pectose*), qui disparaît pendant la maturation parce qu'elle se transforme en un composé soluble dans l'eau, nommé la *pectine.*

Pour extraire la pectine on exprime des fruits mûrs et on en clarifie le jus; on sépare de ce liquide la chaux et diverses matières organiques par des additions successives d'acide oxalique et de tannin, puis on verse dans la liqueur claire un excès d'alcool; il se précipite des filaments gélatineux qu'on lave à l'alcool et qu'on redissout dans l'eau plusieurs fois pour enlever diverses matières étrangères. Le produit insoluble dans l'alcool qui reste est blanc neutre, incristallisable; il constitue la pectine $C^{64}H^{48}O^{64}$. Cette matière est soluble dans l'eau et les acides étendus; elle est précipitable par le sous-acétate de plomb; l'eau et les acides étendus la transforment en deux isomères, la *métapectine* et la *parapectine.*

Ces substances jouissent de la commune propriété de se transformer, sous l'influence des alcalis, en un acide gélatineux, l'*acide pectique.*

Un grand nombre de végétaux renferment un principe azoté (*pectase*) qui a la propriété de transformer la pectine en un acide insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, l'acide *pectosique*, qui sous l'influence des liqueurs alcalines concentrées fournit à son tour l'acide *pectique.*

La formation de gelées végétales s'explique dès lors sans difficulté; si l'on porte à l'ébullition le jus d'un fruit, comme la groseille, la pectase réagit sur la pectine et la change en acide pectosique qui se dissout à chaud, mais qui se précipite en gelée par le refroidissement.

Ces faits ont été étudiés surtout par M. Frémy.

CHIMIE ANIMALE.

Nous allons examiner les principales substances qui se forment dans l'organisme animal ou celles qui en dérivent.

Les aliments peuvent être divisés en quatre classes :

1° Aliments féculents et sucrés ;
2° — albuminoïdes ou azotés (fibrine, albumine, caséine) ;
3° — gras (beurres, graisses, huiles) ;
4° — minéraux (phosphate et carbonate calcaires, chlorures alcalins).

SALIVE.

1230. Les aliments, en pénétrant dans le corps, rencontrent d'abord la salive. C'est un liquide visqueux, légèrement trouble ; sa réaction est alcaline ; sa densité, chez l'homme, oscille entre 1,004 et 1,006. Elle renferme de 0,35 à 1 pour 100 de matières solides. Sa composition ne peut être ni simple ni uniforme, car elle est un mélange de la sécrétion de la muqueuse buccale et de celle de diverses glandes. Un homme adulte en produit environ 1,500 grammes par 24 heures.

La salive renferme des sulfocyanures, des chlorures, des phosphates alcalins, de l'azotite d'ammoniaque, et une matière albuminoïde désignée par le nom de *ptyaline*. Cette matière est gélatineuse, soluble dans l'eau, non coagulable par la chaleur, précipitable par le tannin et par l'acétate de plomb. Elle est, dans la salive, combinée à de la potasse, de la soude, ou de la chaux.

La salive sert essentiellement à humecter les aliments et à faciliter la déglutition. Suivant certains auteurs, elle aurait aussi pour effet de saccharifier la fécule et l'amidon des ali-

ments; mais cette opinion est peu vraisemblable, en effet, le bol alimentaire ne reste qu'un temps très-court avec la salive, et dès qu'il arrive dans l'estomac l'acidité du suc gastrique anéantit l'alcalinité de la salive. De plus, la quantité de salive sécrétée n'est pas en rapport avec la proportion de fécule qui est dans les aliments, mais elle est en raison inverse de leur humidité. Enfin, chez les animaux qui ne mâchent pas leur nourriture, les glandes salivaires sont à peu près rudimentaires.

SUC GASTRIQUE.

1231. Les aliments imbibés de salive pénètrentaussitôt dans l'estomac, où ils rencontrent le suc gastrique. C'est un liquide à peine coloré en jaune, doué d'une saveur saline légère, et possédant une réaction acide très-caractérisée; sa densité est un peu supérieure à celle de l'eau; l'ébullition ne le trouble pas.

Le suc gastrique renferme des acides libres, des sels, et une sorte de matière albuminoïde nommée la *pepsine*.

Cette substance est amorphe, elle ne se coagule pas sous l'influence de la chaleur, elle est précipitée par le bichlorure de mercure, l'alcool et le tannin. On la prépare en traitant par de l'alcool du suc gastrique préalablement évaporé dans le vide.

Les acides sont l'acide chlorhydrique et l'acide lactique; ce dernier ne se rencontre pas toujours chez les carnivores.

100 parties de ce suc chez l'homme contiennent environ 0,30 d'acide chlorhydrique et 0,45 d'acide lactique.

Le suc gastrique ne renferme que de petites quantités de phosphates et de sulfates, mais on y trouve des proportions notables de chlorures alcalins et surtout de chlorure de sodium.

Le suc gastrique est sécrété par des glandes contenues dans les membranes de l'estomac; il ne se forme qu'en proportion très-faible quand l'estomac est vide, mais la pré-

sence d'un corps quelconque dans l'estomac active sa production.

Ce liquide est sans action sur les aliments non azotés ; il a pour fonction de dissoudre les substances albuminoïdes et de les rendre absorbables. 100 grammes de ce suc dissolvent 4 à 5 grammes d'albumine. (M. Lehmann.) Cette propriété disparaît quand on chauffe ce suc. La pepsine joue dans ce phénomène le rôle principal ; car le suc gastrique privé de pepsine est tout à fait inactif, tandis qu'un liquide artificiel, formé de pepsine dissoute, additionnée d'un peu d'acide lactique, gonfle la viande, la désagrége, puis la dissout, comme le fait le suc gastrique.

Les principes protéiques dissous et les matières sucrées sont absorbées par les parois de l'estomac ; les autres aliments passent dans le duodénum où les principes gras s'émulsionnent et donnent le chyle, et où les principes amylacés se saccharifient et deviennent solubles.

BILE.

1232. La bile est sécrétée par le foie ; c'est un liquide verdâtre, filant, doué d'une saveur amère et d'une odeur fade ; sa densité est de 1,02 environ. Sa réaction varie. Elle est coagulée par la chaleur, précipitée par les acides. Elle mousse quand on l'agite et elle dissout les corps gras.

La bile renferme diverses matières organiques très-curieuses, les unes en dissolution, les autres en suspension.

Les principes dissous sont deux sels alcalins, le *taurocholate* ou *choléate* de soude et le *cholate* de soude. La bile renferme 14 pour 100 de matières solides, dont les trois quarts sont constitués par ces composés.

Ces sels renferment en suspension et en dissolution une matière particulière nommée la *cholestérine*. Enfin, on trouve dans la bile une substance colorante et divers principes minéraux parmi lesquels prédomine le chlorure de sodium.

1233. **Cholestérine** $C^{52}H^{44}O^2 + 2HO$. — Cette matière

se rencontre fréquemment dans l'économie animale. On l'a trouvée dans le sang, dans le jaune d'œuf, et elle forme la plus grande partie des calculs biliaires (*fig.* 364). Il est difficile de s'expliquer sa formation dans l'organisme, et il faut la considérer comme une excrétion plutôt que comme une sécrétion. La cholestérine est incolore, sans odeur ni saveur, cristallisable en lames brillantes, fusibles à 137°; ses cristaux sont des tables rhombes dont l'angle obtus est de 100° 30′. Elle est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool froid, mais elle se dissout bien dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

(Fig. 364.)

Cette matière est difficilement attaquable : la potasse bouillante est sans action sur elle; la chaux sodée la décompose vers 250° en donnant une matière grasse spéciale. L'acide phosphorique la transforme en un carbure d'hydrogène dont la formule est $C^{52}H^{42}$.

M. Berthelot la considère comme un alcool monoatomique; elle serait le type d'une nouvelle classe d'alcools dont la formule générale serait $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

La cholestérine se reconnaît au caractère suivant : lorsqu'on la chauffe avec une ou deux gouttes d'acide azotique concentré, il se produit une tache jaune, qui passe au rouge quand on la touche avec quelques gouttes d'ammoniaque.

Pour l'extraire des calculs biliaires, on les pulvérise et on les met en suspension avec du noir animal dans de l'alcool qu'on porte à l'ébullition. On filtre; la cholestérine se dépose par le refroidissement de la liqueur.

Il existe certains calculs biliaires qui sont à peu près dépourvus de cholestérine; on les reconnaît à leur teinte verte

ou noirâtre; ils contiennent une matière calcaire et une modification spéciale de la matière colorante de la bile. Les calculs renfermant de la cholestérine sont formés par un noyau calcaire coloré.

1234. **Acide taurocholique** $C^{52}H^{45}AzS^2O^{14}$. — Cet acide existe en faible proportion dans la bile des mammifères, mais il constitue la majeure partie de la bile des poissons.

Pour le préparer, on verse dans la bile de l'acétate neutre de plomb et l'on recueille le précipité. On verse dans la liqueur filtrée du sous-acétate de plomb, jusqu'à ce que le précipité ait la consistance d'un emplâtre; on lave ce précipité, et, après l'avoir mis en suspension dans l'eau, on le décompose par l'acide sulfhydrique. Il se précipite du sulfure de plomb, et il reste en dissolution de l'acide taurocholique : on filtre, puis on évapore la liqueur, qui dépose l'acide à l'état d'une poudre blanche.

Cet acide se dédouble en deux produits lorsqu'on le soumet à l'action des solutions alcalines bouillantes :

$$\underbrace{C^{52}H^{45}AzS^2O^{14}}_{\text{Acide taurocholique.}} + 2HO = \underbrace{C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurine.}} + \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Acide cholatique.}}.$$

Acide cholalique. $C^{48}H^{40}O^{10}$. — Cette substance se convertit à 200° en un autre acide, l'acide *choloïdique* $C^{48}H^{38}O^8$, et vers 300° en une matière nommée la *dislysine* $C^{48}H^{36}O^6$.

1235. **Taurine** $C^4H^7AzS^2O^6$. — Ce corps est neutre, cristallisable en beaux prismes incolores, croquant sous la dent, et doués d'une saveur piquante. Il est soluble dans l'eau, principalement à chaud, il est presque insoluble dans l'alcool. La taurine n'est pas attaquée par les acides minéraux les plus énergiques; elle est décomposée en acide acétique, en acide sulfureux et en ammoniaque par l'action des solutions alcalines bouillantes; ce mode de décomposition avait fait admettre qu'on pourrait obtenir la taurine avec l'aldéhyde, mais l'expérience fournit dans ces circonstances un isomère de la taurine.

M. Strecker l'a préparée artificiellement avec un sel nommé

l'*iséthionate* d'ammoniaque, qui ne diffère de la taurine que par deux équivalents d'eau :

$$\underbrace{AzH^4O, C^4H^5S^2O^7}_{\text{Iséthinate d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurine.}} + 2\,HO$$

Il suffit de maintenir ce sel pendant quelque temps à la température de 220°.

Il est difficile de s'expliquer la formation de ce corps dans les organes des animaux.

On prépare la taurine en faisant bouillir de la bile de bœuf avec un excès d'acide chlorhydrique. On étend la liqueur avec cinq ou six fois son poids d'alcool bouillant et on l'abandonne au repos : la taurine se dépose en cristaux.

MM. Frémy et Valenciennes ont signalé l'existence de la taurine dans les muscles de quelques mollusques.

1236. **Acide cholique** $C^{52}H^{43}AzO^{12}$. — C'est le principe le plus abondant de la bile du bœuf et des autres mammifères.

Il se présente en petites aiguilles blanches qui deviennent soyeuses par la dessiccation. Il se dissout dans 300 parties d'eau froide et dans 100 parties d'eau bouillante ; il est notablement soluble dans l'alcool.

Il s'unit directement aux bases alcalines et alcalino-terreuses ; ses sels sont bien cristallisés.

Il se dédouble sous l'influence des liqueurs alcalines concentrées et bouillantes, en fixant deux équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Acide cholique.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Acide cholalique.}} + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycocolle.}}.$$

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient, suivant le temps d'ébullition, les trois réactions suivantes :

1° de l'acide cholonique $C^{52}H^{41}AzO^{10}$ et de l'eau ;

2° de l'acide choloïdique et du glycocolle ;

3° de la dyslysine et du glycocolle.

Pour préparer l'acide cholique on précipite la bile de bœuf récente par de l'acétate de plomb. On fait bouillir ce dépôt avec de l'alcool à 85°, puis on filtre la liqueur bouillante. On dirige un courant d'acide sulfhydrique dans ce liquide, on sépare le sulfure de plomb, et on le lave avec de l'eau jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler. Au bout de quelques heures, la liqueur est remplie de cristaux d'acide cholique qu'on purifie par une dissolution dans l'eau bouillante.

1237. **Bile en général.** — La sécrétion de la bile augmente à mesure que la digestion avance. L'ingestion des matières grasses, de l'eau en quantités considérables, augmente la production de la bile ; une nourriture végétale en produit moins qu'une nourriture animale.

La bile se modifie pendant son séjour dans les intestins ; les acides cholique et taurocholique disparaissent peu à peu, et sont remplacés par de la taurine, de l'ammoniaque, de l'acide cholalique et de l'acide choloïdique.

Les fonctions de la bile ne sont pas encore parfaitement établies. Elle sature les acides du suc gastrique qui passent dans le duodénum. Elle dissout les matières grasses contenues dans les aliments, car on a observé sur des animaux que, si l'on enlève la bile par des fistules, il y a dans les aliments absorbés beaucoup moins de matières grasses que lorsque la bile peut agir sur eux. Elle termine la dissolution des aliments albuminoïdes. (M. Bernard.) Enfin, elle empêche la putréfaction des substances contenues dans les intestins.

Réactions de la bile. Pour constater la présence de la bile dans un liquide, on le mêle *lentement* à la moitié ou aux deux tiers de son volume d'acide sulfurique concentré, puis on verse sur ce mélange quelques gouttes de solution sucrée renfermant 4 parties d'eau et 1 partie de sucre : il se développe par l'agitation une belle couleur violette.

1238. **Emploi de la bile.** L'amer ou le *fiel de bœuf* n'est autre chose que la bile de bœuf. Les dégraisseurs s'en servent pour enlever les taches de graisse ; les peintres pour donner du ton aux couleurs.

Pour éviter la putréfaction de la bile, on la porte à l'ébul-

lition, on l'écume, et on l'évapore à consistance d'extrait ; ce produit s'appelle le *fiel de bœuf concentré.*

Le foie sécrète, outre la bile, une matière *glycogène*, ayant les propriétés de l'amidon, qui se transforme ensuite en glucose.

SUC PANCRÉATIQUE.

1239. Le pancréas est une glande oblongue placée entre les courbures supérieure et inférieure du duodénum. Il s'en écoule un liquide un peu gluant, incolore, doué d'une réaction alcaline prononcée, coagulable par la chaleur et par les acides forts, qu'on nomme le suc pancréatique.

Son principe le plus important est une matière albuminoïde ressemblant à l'albumine, mais qui en diffère par cette propriété, qu'une fois coagulée elle peut se redissoudre dans l'eau. Il contient encore une matière grasse et divers principes minéraux (chlorure de sodium, sulfates, phosphates).

Le suc pancréatique transforme très-rapidement l'amidon en sucre, et la dissolution des matières féculentes est sa principale fonction. (Bouchardat et Sandras.)

Il sert aussi à la dissolution des corps gras, car si l'on mêle vers 35° du suc pancréatique avec de l'huile, du suif, etc., ces corps gras s'émulsionnent aussitôt. Une fois amenés à cet état, ils sont solubles dans la bile. Par conséquent, la dissolution des matières grasses ne s'opère que par le concours du suc pancréatique et de la bile, et l'on s'explique alors pourquoi ces deux liquides se déversent l'un auprès de l'autre dans le duodénum. (M. Bernard.)

Les matières féculentes ainsi saccharifiées, les corps gras ainsi émulsionnés et solubles, passent alors dans l'intestin où s'opère un triage. La partie absorbable est transportée au ventricule droit du cœur par le système chylifère et les rameux de la veine-porte, et la partie non absorbable constitue les excréments.

SANG.

1240. Le sang est un liquide contenu dans des vaisseaux à parois élastiques, qui parcourt le corps des animaux supérieurs, et y entretient la vie. Il est rouge cerise dans les artères, rouge brun dans les veines. Sa densité varie avec les conditions physiologiques ; elle oscille chez l'homme entre 1,045 et 1,075.

Il est un peu épais, doué d'une saveur salée et désagréable, ainsi que d'une odeur particulière, variable avec les diverses espèces d'animaux.

Le sang veineux prend la teinte vermeille du sang artériel lorsqu'on l'agite avec de l'air ou de l'oxygène ; le sang artériel prend la teinte brune du sang veineux quand on le met en contact avec l'acide carbonique, l'hydrogène ou l'azote. La teinte du sang se fonce lorsqu'on l'agite avec la plupart des gaz.

Dès qu'on le soustrait à l'organisme il devient visqueux ; peu de temps après, il prend la consistance de la gélatine ; enfin, par le repos, il se sépare en un liquide jaunâtre (*sérum*) et en une masse rouge gélatineuse (*caillot*) qui prend la forme du vase où le sang a été recueilli.

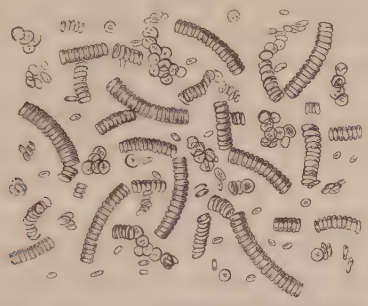
Cette coagulation est due au passage de la fibrine de l'état soluble à l'état insoluble. En effet, si l'on bat du sang immédiatement à la sortie de la veine avec un petit balai, la fibrine s'attache au bois, et le sang garde sa liquidité.

La coagulation s'opère dans le vide et dans les autres gaz comme dans l'air ; si la température est inférieure à 0° le sang se congèle et la coagulation ne se déclare pas. Elle n'a pas lieu lorsqu'on ajoute au sang des dissolutions de sels alcalins comme celle de sulfate de soude.

La plupart des acides coagulent le sang. L'acide sulfurique rend beaucoup plus sensible l'odeur caractéristique de chaque espèce animale, si le sang n'a pas été enlevé à la circulation depuis plus de quinze à vingt jours.

Quand on examine le sang au microscope, on voit flotter

dans le sérum des corpuscules *colorés* en nombre très-considérable. Leur forme varie avec la nature de l'animal (*fig.* 365).



(Fig. 365.)

Les globules de l'homme constituent des disques circulaires légèrement biconcaves; ils sont formés par une membrane incolore contenant un liquide rougeâtre dans lequel sont d'ordinaire de petits granules. Le diamètre de ces globules est de 0^{mm}, 0075. On a trouvé dans un millimètre cube de sang 4,600,000 à 5,055,000 globules; le sang normal renferme 13 pour 100 de globules supposés secs.

Il existe dans le sang d'autres globules, mais ils se distinguent immédiatement des précédents, parce qu'ils sont incolores, sphériques et d'un diamètre beaucoup plus considérable. Ce sont les globules de la lymphe; il y en a tout au plus 1 pour 400 globules colorés. Enfin, on découvre encore dans le sang des gouttelettes de graisse et quelquefois de petites cellules.

Le sang se coagule, avons-nous dit, parce que la fibrine passe à l'état insoluble. En se solidifiant, elle emprisonne toutes les matières en suspension dans le sang; par conséquent, le caillot est l'ensemble de ces diverses substances.

SÉRUM.

1241. Il renferme, d'après M. Lehmann, 9,7 de matières solides, et 90,3 d'eau.

Il possède à peu près les caractères d'une dissolution d'al-

bumine, car il en renferme 7,9 pour 100. Parmi les autres substances, nous citerons :

la fibrine.	0,4	pour	100
des corps gras.	0,17	»	»
des matières minérales.	0,85	»	»

Les substances minérales sont composées de chlorures, de phosphates et de sulfates alcalins calcaires et magnésiens.

CAILLOT.

Fibrine. — Lorsqu'on malaxe le caillot dans un linge, sous un filet d'eau, jusqu'à ce que le liquide passe incolore, les globules et les autres matières en suspension passent à travers le tissu, et il reste dans le linge de la fibrine incolore. Son poids ne représente que 2 à 3 millièmes du sang qui l'a fourni.

Globules colorés. — Leur aspect général nous est connu (1240). Ils sont formés d'une substance albumineuse, d'une matière colorante, et de divers corps gras et salins ; le tout est enfermé dans une enveloppe membraneuse.

La matière albumineuse a été nommée la *globuline*, et la substance colorante l'*hématosine*. On a considéré pendant longtemps le premier de ces corps comme identique avec la matière albuminoïde du cristallin de l'œil ; mais il n'en est rien, car le principe albumineux des globules (et non l'autre) est susceptible de fournir une matière cristallisée nommée l'*hématocristalline*. La globuline se rapproche beaucoup de l'albumine.

1242. *Hématocristalline.* — Pour préparer cette substance (M. Funke), on exprime le caillot, on lave le résidu avec de l'eau distillée, puis on fait passer dans le liquide rouge obtenu un courant d'oxygène suivi d'un courant d'acide carbonique. Il se dépose alors des cristaux d'hématocristalline ; mais cette matière s'altère aussitôt, de sorte que sa composition n'est pas connue.

Il est même probable que sous ce nom on connaît plusieurs substances différentes, car si l'on examine l'hématocristalline au microscope, celle du sang de l'homme et des carni-

vores est cristallisée en prismes, tandis que celle du sang de la souris forme des tétraèdres, et celle du sang de l'écureuil des tables hexagonales. Les autres propriétés physiques et chimiques de ces hématocristallines paraissent peu différentes. Cette matière est rougeâtre et très-altérable à l'air; elle se coagule à 63°. Elle se distingue des autres matières albuminoïdes en ce qu'elle n'est pas précipitée par le sublimé corrosif, le sous-acétate de plomb et le nitrate d'argent, et en ce qu'elle affecte des formes cristallines.

On retire des globules 18 à 26 pour 100 d'hématocristalline; la proportion de cette substance dans le sang total est de 9 à 12 pour 100. Elle possède à un haut degré la propriété d'absorber les gaz.

1243. *Hématosine.* — La matière colorante retirée du sang, à laquelle on donne ce nom, n'existe pas toute formée dans ce liquide; c'est un produit de transformation de cette dernière. L'hématosine n'est même pas une substance définie; nous dirons seulement qu'on l'obtient en versant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans le sang défibriné, et en reprenant la masse par de l'alcool bouillant. Elle se présente en feuillets métalliques de couleur améthyste (M. Le Canu). Elle laisse par le grillage 10 pour 100 de peroxyde de fer; on avait admis pendant longtemps que sa coloration était due au fer, mais des travaux récents ont montré qu'on peut priver complétement l'hématosine de ce métal sans lui enlever sa couleur.

Comme l'hématosine naturelle s'oxyde très-facilement, il est probable que cette substance sert pendant la respiration à l'échange des produits gazeux qui s'opère dans le sang.

Les globules du sang sont très-endosmotiques et ils jouent un grand rôle dans l'échange des gaz qui a lieu dans le sang. Ces gaz sont renfermés surtout dans les globules. Il n'est pas possible d'admettre qu'ils y soient simplement en dissolution; en effet, l'eau du sang ne peut retenir que 0,925 pour 100 de son volume d'oxygène, tandis qu'on en trouve 10 à 14 pour 100; mais ils s'échappent presque complétement lorsqu'on place le sang dans le vide, et un gaz peut en être chassé par un autre.

1244. **Composition du sang**

	De l'homme	De la femme.
Eau.	780,40	791,80
Globules.	140,00	127,00
Albumine.	69,00	70,00
Fibrine.	2,20	2,20
Matières extractives et salines.	6,80	7,40
Séroline (matière grasse). . . .	0,02	0,02
Matière grasse phosphorée. . .	0,49	0,46
Cholestérine.	0,09	0,07
Savon.	1,00	1,05
	1000,00	1000,00

Le sang normal renferme, outre ces substances, de petites quantités de sucre, d'urée, de caséine, etc.

ANALYSE DU SANG.

1245. La composition du sang éprouvant de grandes variations dans les diverses maladies, il est très-important de pouvoir apprécier la proportion de ses divers principes.

Les procédés suivants sont très-imparfaits, mais ils suffisent pour faire connaître la nature et la marche de la maladie.

1° **Dosage de la fibrine.** — On bat un poids connu de sang avec un petit balai, on jette la fibrine sur un linge, on la lave jusqu'à ce qu'elle soit tout à fait blanche, et on la dessèche à 100° tant que son poids diminue.

2° **Dosage des globules.** — On ajoute au sang *battu* quatre fois son volume d'une solution saturée de sulfate de soude, on jette ce mélange sur un filtre imbibé de cette même solution, et on fait passer dans le liquide filtrant un rapide courant d'air; par ce moyen, on empêche l'adhérence des globules soit entre eux, soit avec le papier, et la solution s'écoule à peu près incolore. Les globules sont alors lavés avec de l'eau chargée de sulfate de soude, puis séchés dans le vide.

Enfin, on les traite successivement par l'éther qui enlève les matières grasses, par l'alcool qui s'empare de divers principes, et par l'eau qui dissout le sulfate de soude.

3° **Dosage du sérum et de ses éléments solides et liquides.**

— On abandonne un poids connu de sang à la coagulation, on pèse séparément le sérum et le caillot, puis on évapore le sérum au bain-marie, et on le dessèche à 100°, tant qu'il perd du poids. On a donc le rapport de l'eau et des matières solides dans ce sérum. Mais il est clair qu'une certaine quantité de sérum est restée emprisonnée dans le caillot à 100° ; on le dessèche ce dernier : la perte de poids fait connaître l'eau du sérum interposé dans le caillot et par suite le poids de ce sérum lui-même.

4° **Dosage de l'albumine.** — Lorsqu'on veut déterminer l'albumine contenue dans le sang, on étend un poids connu de sérum avec trois fois son volume d'alcool, on jette le précipité sur un filtre, puis on le pèse après l'avoir lavé et desséché. Ce dosage est beaucoup trop faible, parce que le caillot a emprisonné une grande quantité de sérum ; pour corriger cette erreur, on pèse le caillot qui a fourni le sérum, on le dessèche à 100° tant que son poids diminue, on détermine la perte éprouvée, et on ajoute au poids d'albumine la quantité qui correspond à la portion de sérum qui était emprisonnée dans le caillot.

Dosage des sels. — On incinère séparément le caillot et le sérum fournis par un poids déterminé de sang. Le dosage du fer dans ces cendres présente souvent un certain intérêt ; on l'opère par les méthodes ordinaires.

Emplois. — La forte proportion d'albumine qu'il renferme en fait consommer de grandes quantités dans les sucreries et dans les raffineries de sucre pour clarifier les jus. Comme il renferme 16 pour 100 d'azote, on l'emploie seul ou mêlé à d'autres matières, comme engrais. C'est un produit alimentaire important dans certains pays : en Italie, on le consomme en friture ; en Suède, on en fait un pain avec de la farine, etc.

URINE.

1246. Lorsque le sang traverse les reins, il éprouve une sorte de filtration ou d'épuration dans ces organes ; la partie

inutile ou nuisible à l'économie en est éliminée à l'état d'*urine*. Ce liquide est donc un produit d'excrétion.

L'urine humaine à l'état normal est jaune claire, transparente, légèrement acide, d'une densité supérieure à celle de l'eau, mais ne dépassant pas 1,03.

Voici sa composition moyenne :

Eau	971,93
Urée	12,10
Acide urique	0,40
Matières albuminoïdes, colorantes, acide lactique, sels organiques	8,64
Chlorures, sulfates, phosphates	6,93
	1000,00

La quantité d'urine sécrétée chaque jour par un adulte oscille entre 550 et 3,500 grammes, la moyenne est 1,200 à 1,500 grammes.

La quantité de matières solides évacuée par les urines est de 40 à 80 grammes.

L'urée est le produit principal de l'urine. Si la production d'urine est de 1,000 grammes par vingt-quatre heures, on y trouve environ 33 grammes d'urée ; quand l'évacuation est de 2,000 grammes, on y rencontre à peu près 42 grammes d'urée ; lorsqu'elle atteint 3,000 grammes elle en contient environ 50 grammes.

De même que le carbone et l'hydrogène, qui ne se fixent pas dans le corps, s'échappent à l'état d'acide carbonique et d'eau, l'azote en est éliminé à l'état d'urée et d'acide urique.

L'urine des herbivores renferme de l'acide hippurique au lieu d'acide urique. L'urine des oiseaux contient surtout des urates acides ; on y trouve aussi un peu d'urée et des phosphates terreux. L'urine des ophidiens est presque entièrement formée d'acide urique.

Pendant la digestion, l'urine des carnivores reste acide et limpide, tandis que celle des herbivores se trouble et devient

alcaline. Cette alcalinité provient des bicarbonates alcalins qui se forment en abondance chez les herbivores, parce que leurs aliments, étant très-carbonés, se changent facilement en carbonates. A la suite d'excès ou de fatigue, l'urine de l'homme devient alcaline; cela tient à ce que, la combustion étant devenue plus intense dans le corps, l'acide urique a été lui-même brûlé et changé en urée; celle-ci ne peut, comme l'acide urique, enlever aux phosphates alcalins une partie de leur base, de sorte que, dans ce cas, l'alcalinité est due à la présence de ces phosphates.

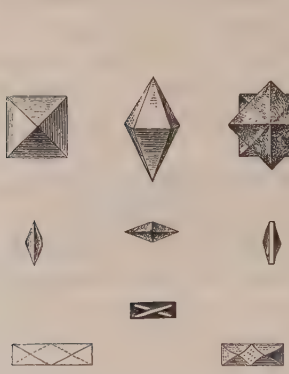
Nous conclurons de ces faits que la proportion d'urée croît quand celle de l'acide urique décroît; que chez les personnes sédentaires, surtout si elles sont soumises à un régime substantiel, la quantité d'acide urique devient trop abondante; que l'acide urique disparaît de l'urine et y est remplacé par de l'urée lorsqu'on fait beaucoup d'exercice, ou qu'on exerce une profession fatigante.

Certaines substances colorantes (*betteraves*, *campêche*) passent dans l'urine; d'autres (*cochenille*, *tournesol*) ne s'y trouvent jamais. L'opium, le safran communiquent leur odeur à l'urine; l'essence de térébenthine lui fait exhaler l'odeur de la violette. L'iode se retrouve dans l'urine à l'état d'iodure; le soufre, les sulfures à l'état de sulfates; la plupart des préparations métalliques sont éliminées par les urines.

L'urine *normale récente* ne paraît pas renfermer de sels ammoniacaux. Elle n'est pas alcaline; mais quand elle a été abandonnée à l'air pendant quelque temps elle prend une réaction alcaline qui est due à la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque sous l'influence d'un ferment et des matières albuminoïdes.

L'urine dépose très-souvent, au bout de quelques instants, de petits corpuscules très-légers d'*urate de soude;* à la longue, il s'y précipite quelquefois de l'acide urique. Ces dépôts se forment surtout dans l'urine des fiévreux, et en général lorsque l'oxydation des principes du sang ne se fait pas d'une façon régulière. Dans plusieurs maladies il se produit des sédiments urinaires composés d'oxalate de chaux; ce sel se

présente en cristaux octaédriques très-nets (*fig.* 366). Le phosphate ammoniaco-magnésien se précipite quelquefois dans l'urine ; ce fait se présente seulement lorsque l'urine est alcaline ou neutre (*fig.* 367). Enfin, on voit dans quelques cas



(Fig. 366.)

(Fig. 367.)

très-rares des tables hexagonales se déposer au fond de l'urine ; elles sont constituées par une matière sulfurée nommée la *cystine* ou *xanthine*.

Dans la maladie connue sous le nom de *diabète sucré*, l'urine renferme du glucose, et la quantité de sucre ainsi produite atteint, avec les progrès de la maladie, des proportions considérables : il est des diabétiques qui émettent par jour jusqu'à 90 et 100 grammes d'urée. Dans ces maladies, on soumet les malades à un régime aussi azoté que possible, car les féculents et les principes neutres carbonés se transforment très-facilement en sucre. M. Bouchardat a conseillé de donner aux diabétiques un pain privé d'amidon par le lavage de la farine, et ne contenant presque que du gluten. La présence du sucre dans les urines provient d'une formation trop abondante de ce produit dans le foie.

Dans les maladies inflammatoires, la proportion d'acide urique et le plus souvent celle de l'urée augmentent. Dans la phthisie, la quantité d'acide urique et de matières grasses s'élève. L'albumine devient très-abondante dans l'urine des

hydropiques et des malades atteints de néphrite albumineuse.

1247. **Calculs urinaires.** — Quand certains principes contenus dans l'urine ne rencontrent pas dans les reins ou dans la vessie une quantité de liquide suffisante pour les dissoudre, ils se déposent dans ces organes : tantôt ils s'agglomèrent (*calculs*); tantôt ils restent en poudre (*graviers*, *gravelle*).

Leur composition est très-variable; on y trouve de l'acide urique, de l'urate de soude et d'ammoniaque, de l'oxalate de chaux, du carbonate de chaux, des phosphates divers, de la cystine, etc.

Calculs d'acide urique ou d'urates. Ils sont jaunes, bruns, ou rougeâtres, leur cassure est terreuse, quelquefois cristalline, leur surface est mamelonnée.

Quand on traite ces calculs par l'acide nitrique, ils se dissolvent; si l'on évapore la liqueur nitrique et qu'on ajoute de l'ammoniaque sur le résidu, on obtient une coloration pourpre. Cette réaction indique la présence de l'acide urique (1253).

Dans le cas où le calcul renferme de l'urate d'ammoniaque, il se dégage une vapeur alcaline quand on le chauffe avec une solution de potasse. S'il laissait un résidu de carbonate de soude, le calcul contiendrait de l'urate de soude.

Calculs d'oxalate de chaux. Leur surface est brune ou noire, couverte d'aspérités qui leur donnent l'apparence des mûres (*calculs mûraux*). Leur cassure est grenue, quelquefois cristalline. Ils se gonflent et se charbonnent quand on les chauffe, parce qu'ils renferment beaucoup de matières organiques; ils laissent un résidu de chaux vive après l'incinération. Ils se dissolvent sans effervescence dans l'acide chlorhydrique.

Calculs de phosphates. Ils sont formés d'ordinaire par un mélange de phosphate de chaux et de phosphate ammoniaco-magnésien. Ils sont lisses, gris ou jaunes, leur cassure est cristalline mais non lamelleuse.

Chauffés sur une lame de platine ils noircissent en dégageant de l'ammoniaque. Pour y déceler l'acide phosphorique,

on dissout dans l'acide chlorhydrique le produit de la calcination, on ajoute du perchlorure de fer à la solution, puis on neutralise à peu près la liqueur par de l'ammoniaque, en s'arrêtant au moment où la liqueur se trouble. Si l'on met alors dans le liquide de l'acide acétique et quelques cristaux d'acétate de soude, on obtient un dépôt jaune de phosphate de peroxyde de fer.

Pour reconnaître la chaux, on filtre la liqueur, et on y verse de l'oxalate d'ammoniaque : il se précipite de l'oxalate de chaux.

Pour découvrir la magnésie, on sépare l'oxalate de chaux par le filtre, et on précipite le fer qui est dans la liqueur par un excès d'ammoniaque. On filtre de nouveau le liquide et on y ajoute du phosphate de soude : il se produit un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

Calculs de cystine. Ce corps, dont la formule est $C^6H^6AzS^2O^4$, est une matière cristalline incolore, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les acides faibles et surtout dans l'ammoniaque. Les calculs qu'elle fournit sont jaunâtres, cristallins, luisants; ils dégagent sur les charbons incandescents une odeur alliacée, ils se dissolvent dans l'ammoniaque. Pour en retirer la cystine, on les dissout dans l'ammoniaque et on évapore la liqueur filtrée ; la cystine se dépose en petits cristaux incolores.

URÉE.

$$C^2O^2Az^2H^4 = 60 = 750.$$

1248. Cette matière, retirée à l'état impur de l'urine par Rouelle le jeune, a été isolée par Fourcroy et Vauquelin en 1799. M. Wöhler, en 1828, a montré que l'on pouvait fabriquer artificiellement cette substance au moyen de l'acide cyanique et de l'ammoniaque.

Ce corps se rencontre non-seulement dans l'urine des carnivores, mais encore dans celle des animaux que l'on soumet à un régime non azoté; elle existe dans les humeurs de l'œil

et dans beaucoup de liquides animaux. Elle est le dernier terme des métamorphoses que les corps azotés subissent dans l'économie.

L'urée est incolore, inodore, douée d'une saveur fraîche et un peu amère; elle est neutre au tournesol; elle cristallise en longs prismes à base carrée, terminés quelquefois par les faces de l'octaèdre (*fig.* 368).

(Fig. 368.)

Elle est soluble dans 1 partie d'eau à 15°, dans l'eau bouillante en toutes proportions, dans 5 parties d'alcool froid et dans 1 partie d'alcool bouillant. L'éther n'en dissout que des traces.

Elle fond aux environs de 120°; à une température un peu plus élevée, elle se détruit en carbonate d'ammoniaque et en ammélide :

$$\underbrace{4\,(C^2H^4Az^2O^2)}_{\text{Urée.}} = 2\,CO^2 + 4\,AzH^3 + \underbrace{C^6H^4Az^4O^4}_{\text{Ammélide.}}.$$

Si l'on chauffe fortement, il se forme de l'acide cyanurique et de l'acide cyanique.

La solution d'urée est décomposée par le chlore gazeux en azote, en acide carbonique, et en acide chlorhydrique.

L'acide nitreux, l'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses, une solution d'azotate de sous-oxyde de mercure la transforment en azote, en eau et en acide carbonique :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2\,AzO^3 = 4\,Az + 4\,HO + 2\,CO^2.$$

Lorsqu'on chauffe de l'urée à 140° avec de l'eau dans un tube scellé, elle se convertit en ammoniaque et en acide carbonique. La même réaction se passe lorsqu'on traite l'urée par l'acide sulfurique concentré et chaud, lorsqu'on la fond avec de la potasse, ou lorsque l'urine se putréfie spontanément :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2HO = 2AzH^3 + 2CO^2.$$

Lorsqu'on évapore des dissolutions d'urée et de nitrate d'argent, il se forme du cyanate d'argent et de l'azotate d'ammoniaque.

L'urée forme avec la plupart des acides des combinaisons salines dont beaucoup sont cristallisables; cependant elle ne se combine pas avec les acides lactique, urique, hippurique, chlorique et carbonique.

L'urée s'unit aussi avec l'oxyde de mercure, l'oxyde d'argent, avec le chlorure de sodium et avec la plupart des sels dont la solubilité dans l'eau est voisine de celle de l'urée.

Nitrate d'urée. $C^2H^4Az^2O^2HO, AzO^5$. — On l'obtient à l'état d'une poudre blanche et cristalline, quand on ajoute de l'acide nitrique à une solution concentrée d'urée. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froids; il est plus soluble dans l'eau bouillante, et il s'en sépare en feuillets ou en prismes brillants qui rougissent le tournesol comme tous les sels de l'urée.

1249. **Extraction de l'urée, 1° de l'urine.** — On évapore ce liquide au dixième de son volume environ, on laisse refroidir la liqueur, et on y ajoute peu à peu de l'acide nitrique. Il se forme aussitôt un précipité cristallin de nitrate d'urée. On le décolore à l'aide du noir animal, on le redissout dans la plus petite quantité d'eau possible, et on le décompose par du carbonate de potasse ou de baryte : il se dégage de l'acide carbonique, et il se produit une dissolution d'urée et d'azotate de potasse ou de baryte. On évapore la liqueur à sec, et on reprend le résidu par l'alcool, qui dissout l'urée seule; elle cristallise par l'évaporation de ce liquide.

2° **Méthodes artificielles.** — 1° *Par le cyanate d'ammoniaque* (M. Wöhler). Ce sel se transforme à 120°, et sous une foule

d'influences, en son isomère, l'urée. On réduit en poudre fine 14 parties de bioxyde de manganèse et 28 parties de prussiate jaune bien *desséché*, on les mélange intimement, et on les chauffe, en remuant sans cesse, dans une marmite de fonte ou sur une plaque de tôle, jusqu'à ce que la matière prenne un aspect velouté, se ramollisse, et produise un vif dégagement d'ammoniaque. Il se forme dans cette circonstance du cyanate de potasse.

La matière refroidie est épuisée par l'eau, et la liqueur est traitée par 20,5 parties de sulfate d'ammoniaque :

$$\underbrace{K\,O, Cy\,O}_{\text{Cyanate de potasse}} + Az\,H^4\,O, SO^3 = \underbrace{Az\,H^4\,O, Cy\,O}_{\text{Cyanate d'ammoniaque. ou urée.}} + K\,O, SO^3.$$

On évapore à sec, et l'on reprend le résidu par l'alcool qui ne dissout que l'urée ; elle cristallise par l'évaporation de la liqueur. (M. Liebig.)

2° *Par l'oxamide.* On chauffe de l'oxamide avec de l'oxyde de mercure dans un tube en verre, jusqu'à ce que le mélange devienne gris, puis on dissout dans l'eau l'urée produite :

$$\underbrace{C^4\,H^4\,Az^2\,O^4}_{\text{Oxamide.}} + 4\,HgO = 4\,Hg + 2\,CO^2 + \underbrace{C^2\,H^4\,Az^2\,O^4}_{\text{Urée.}}.$$

ESSAI DE L'URINE.

1250. **Dosage de l'urée.** — M. Le Canu conseille simplement de précipiter ce corps à l'état de nitrate d'urée, de sécher ce sel et de le peser. 1 gramme de ce composé contient $0^{gr},487$ d'urée. Voici la meilleure manière d'opérer : on évapore l'urine à une basse température, on reprend le résidu par l'alcool, et on évapore la solution. Ce second résidu est repris par l'acide azotique étendu. Ce procédé, suffisant dans la majeure partie des cas, est beaucoup moins exact que le suivant, dû à M. Millon. On introduit dans un petit ballon de verre 40 à 50^{cc} d'une solution étendue de nitrate mercureux acide, et 15 à 20 grammes d'urine. On

adapte au ballon un tube rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, puis un tube de Liebig pesé, contenant une solution de potasse. Il se dégage de l'eau, qui est condensée dans le tube à ponce, et de l'acide carbonique, qui est absorbé dans le tube à boules. On pèse ce dernier tube après l'expérience, et de l'augmentation de son poids on déduit le poids d'urée. En effet, le poids de l'acide carbonique obtenu donne celui de l'urée, si on le multiplie par 1,36.

La réaction se déclare à froid, on la termine en portant un instant le mélange à l'ébullition ; à ce moment, il se dégage des vapeurs nitreuses qui s'absorbent dans le premier tube. A la fin de l'opération, on lave l'appareil par un courant d'air, afin de faire passer tout le gaz carbonique dans la potasse.

Dosage de l'acide urique, des sels. — Supposons qu'on ait employé le premier mode de dosage de l'urée : la partie insoluble dans l'alcool renferme l'acide urique, les urates et les sels minéraux. On traite ce résidu par de l'acide chlorhydrique étendu, puis par un peu d'alcool très-dilué ; les sels, les bases des urates se dissolvent. L'acide urique reste en dernier lieu.

Dosage de glucose. — Le mieux est de se servir des procédés optiques lorsqu'on possède un saccharimètre.

On peut aussi faire usage du réactif de Frommherz. On traite un volume d'urine déterminé, 10^{cc} à 20^{cc}, par du sous-acétate de plomb, qui précipite diverses matières organiques, puis par du carbonate de soude qui précipite l'excès d'acétate de plomb. On filtre et l'on fait l'essai indiqué (1039).

Constatation de l'albumine. — On ajoute de l'acide azotique à l'urine : il se précipite des flocons d'albumine. Il faut attendre que la liqueur se soit éclaircie avant de se prononcer, car certaines urines contiennent de l'acide urique dissous par des phosphates alcalins ; dans ce cas, l'acide urique se précipite en petits grains cristallins.

Emplois de l'urine. — Un homme émet environ 500 litres d'urine par année. L'urine est un excellent engrais, car elle renferme à la fois de l'azote et des phosphates ; l'urine

contient à peu près autant d'azote que le froment, et cet azote passant à l'état de carbonate d'ammoniaque est très-facilement absorbable. Comme ce sel est volatil, il convient d'ajouter à chaque hectolitre d'urine 15 grammes d'acide sulfurique ou 30 grammes d'acide chlorhydrique, pour éviter la déperdition de l'ammoniaque.

1251. **Constitution de l'urée. Urées composées.** — L'urée doit être considérée comme une diamine primaire (1182), et sa formule rationnelle est :

$$Az^2\begin{cases}(C^2O^2)'' = \text{carbonyle (radical biatomique).}\\ H^2\\ H^2\end{cases}$$

Cette manière de voir est confirmée par l'existence des urées composées.

Urées composées. — On donne ce nom à des matières qu'on doit considérer comme de l'urée dans laquelle un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par des radicaux.

Les urées composées à radicaux alcooliques ont été obtenues par M. Wurtz :

1° en traitant l'acide cyanique par des ammoniaques composées. Exemple, l'éthylurée :

$$\underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Ethylammoniaque.}} + C^2AzOHO = \underbrace{C^2O^2Az^2H^3(C^4H^5)}_{\text{Ethylurée.}}$$

2° en faisant agir l'ammoniaque sur les éthers cyaniques. Exemple, l'éthylurée :

$$\underbrace{C^4H^5O, C^2AzO}_{\text{Éther cyanique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^2O^2Az^2H^3(C^4H^5)}_{\text{Éthylurée.}}$$

3° en traitant par l'eau les éthers cyaniques. Dans ce cas, on obtient la substitution du radical alcoolique à deux équivalents d'hydrogène. Exemple, la diéthylurée :

$$2(C^4H^5O, C^2AzO) + 2HO = \underbrace{C^2O^2Az^2H^2(C^4H^5)^2}_{\text{Diéthylurée.}} + 2CO^2$$

M. Hofmann est parvenu à produire des urées composées dans lesquelles le phosphore remplace à moitié l'azote.

De même que la triéthylamine réagit sur le cyanate de phényle pour donner une urée,

$$Az^2\begin{cases}(C^2O^2)''\\(C^4H^5)^2\\(C^{12}H^5)\,(C^4H^5)\end{cases}$$

la triéthylphosphine fournit une urée phosphorée correspondante, quand on la fait agir sur le cyanate de phényle :

$$Az\,Ph\begin{cases}(C^2O^2)''\\(C^4H^5)^2\\(C^{12}H^5)\,(C^4H^5)\end{cases}$$

M. Zinin est parvenu à remplacer un équivalent d'hydrogène de l'urée par un équivalent d'un radical acide (acétyle, butyrile, benzoïle). Exemple, l'acétylurée :

$$Az^2\begin{cases}(C^2O^2)''\\H^2\\H^2\end{cases} + \underbrace{C^4H^3O^2Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = HCl + \underbrace{Az^2\begin{cases}(C^2O^2)''\\(C^4H^3O^2)\,H\\H^2\end{cases}}_{\text{Acétylurée.}}$$

ACIDE URIQUE.

$$C^{10}H^4Az^4O^6 = 168 = 2100.$$

1252. **État naturel. Extraction.** — Cet acide a été découvert par Scheele. Il fait partie de la sécrétion urinaire d'un grand nombre d'animaux (1246) ; sa proportion dans l'urine humaine varie avec l'alimentation (1246).

On le retire des calculs urinaires, et surtout des excréments des serpents, et du guano. On fait bouillir ces matières avec une solution étendue de potasse ou de soude, on filtre la liqueur, et on y verse un excès d'acide chlorhydrique : l'acide urique se dépose en flocons qui se contractent et forment des paillettes cristallines.

Cet acide se présente en petits cristaux sans odeur et sans saveur. Il exige environ 1500 parties d'eau pour se dissoudre, il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Soumis à la distillation sèche, il donne divers produits, et

notamment des composés cyaniques, parmi lesquels est l'urée.

Fondu avec de la potasse, il fournit du cyanure de potassium, du cyanate et du carbonate de potasse.

Lorsqu'on chauffe de l'acide urique avec du peroxyde de plomb en présence d'une petite quantité d'eau, il se forme, entre autres produits, une substance qu'on a trouvée dans l'urine de veau, et qu'on désigne sous le nom *d'allantoïne*,

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + 5HO + O^2 = \underbrace{2(C^2O^3HO)}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^2H^4O^2Az^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^4H^6Az^2O^3}_{\text{Allantoïne.}}$$

Quand on fait réagir l'acide nitrique sur l'acide urique, il se forme des produits dont la nature varie avec la concentration de l'acide et avec la température. Tous ces corps, découverts par MM. Liebig et Wöhler, ont pour point de départ *l'alloxane*, et ils se résolvent tous en un produit final, la *murexide*.

1253. **Alloxane.** — $C^8H^2Az^2O^8$, 2HO. C'est un corps cristallisé en prismes obliques à base rhombe, rougissant le tournesol, doué d'une saveur salée et astringente. Pour le préparer, on verse peu à peu 1 partie d'acide urique dans 4 parties d'acide azotique à 1,45 de densité. Si l'on refroidit le vase, l'alloxane se dépose immédiatement en petits cristaux grenus, et la liqueur se prend en masse. On égoutte ces cristaux dans un entonnoir, et on les dessèche sur une brique. Voici le nom et le mode de préparation des dérivés de l'alloxane :

L'acide *alloxanique* $C^4H^4Az^2O^{10}$ obtenu par l'action des alcalis.

L'acide *mycomélinique* $C^8H^4Az^4O^4$ par l'action de l'ammoniaque bouillante.

L'acide *parabanique* $C^6H^2Az^2O^6$ par l'action de 8 parties d'acide azotique à 1,4.

L'acide *thionurique* $C^8H^5Az^3S^2O^{12}$ par l'action de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque.

L'alloxantine $C^{16}H^4Az^4O^{14}$ par l'action des corps réducteurs.

L'acide *dialurique*, $C^8H^4Az^2O^8$ par l'action d'un grand excès d'acide sulfhydrique.

L'acide alloxanique peut lui-même fournir de l'acide mésoxalique $C^6H^2O^{10}$, de l'acide leucothurique, etc.

L'acide parabanique donne de l'acide oxalurique.

L'acide thionurique fournit de l'uramyle et de l'acide uranilique.

L'alloxantine produit de l'acide dialurique, $C^8\ H^4\ Az^2\ O^8$, de l'acide alliturique.

Murexide. — $C^{16}\ H^8\ Az^6\ O^{12}$, 2 HO. Ce corps est le résultat de l'action de l'ammoniaque sur l'alloxane et sur plusieurs de ses dérivés. Il a une belle couleur rose, il cristallise en prismes rectangulaires possédant les reflets des ailes de cantharides.

A peine soluble dans l'eau, il lui donne cependant une teinte pourpre superbe. Sous l'influence des acides et des alcalis, la murexide se change en divers produits, parmi lesquels sont l'urée, l'alloxane, l'alloxantine et une matière nommée la *murexane*. Ce dernier corps $C^8\ H^5\ Az^3\ O^6$ est incolore; lorsqu'on le soumet à l'action de l'air et des vapeurs d'ammoniaque, il se change en murexide, et par conséquent il se colore en pourpre.

On tire parti de la formation facile et de la couleur de la murexide pour reconnaître l'acide urique. A cet effet, on chauffe avec précaution la matière sur un verre de montre avec quelques gouttes d'acide azotique; si, quand la masse a été réduite à sec, on l'expose à la vapeur de l'ammoniaque, elle prend une belle teinte rose ou pourpre.

Les urates alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

ACIDE HIPPURIQUE.

$$C^{18}\ H^9\ Az\ O^6 = 179 = 2237,5.$$

1254. Ce corps paraît exister d'ordinaire, mais en proportion très-minime, dans l'urine humaine. L'urine des herbivores en contient toujours; il paraît que l'urine des chevaux qui travaillent produit plus d'acide hippurique et moins d'urée que l'urine des chevaux inactifs. Pour préparer cet acide, on traite ces urines par un excès de lait de chaux, on filtre, et on évapore la liqueur au dixième volume. On verse de l'acide chlorhydrique dans le résidu; il se précipite de l'acide

hippurique, qu'on purifie en le dissolvant dans l'eau de chaux, et en le traitant par le noir animal.

L'acide hippurique cristallise en prismes à quatre faces. Il est peu soluble dans l'eau froide, et il se dissout très-bien dans l'alcool et dans l'éther. Il est sans saveur.

Il fournit de l'acide benzoïque ou des dérivés de cet acide dans diverses circonstances. Ainsi, on trouve du benzoate d'ammoniaque dans les produits de sa décomposition par la chaleur. Sous l'influence de la plupart des réactifs oxydants, il donne de l'acide benzoïque. Avec l'acide azoteux, il fournit un corps nommé l'acide benzoglycollique, parce qu'il se change en acide glycolique. Les ferments transforment aussi l'acide hippurique en acide benzoïque : ce qui explique pourquoi l'on ne rencontre l'acide hippurique que dans l'urine fraîche. Si on le fait bouillir avec des acides énergiques, il donne du glycocolle (sucre de gélatine) et de l'acide benzoïque :

$$C^{18}H^{8}AzO^{5},HO + 2HO = \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^{14}H^{5}O^{3},HO}_{\text{Acide benzoïque.}}$$

M. Dessaignes, se guidant sur cette réaction, est parvenu à reproduire l'acide hippurique en faisant agir le chlorure de benzoïle sur la combinaison du glycocolle avec le zinc :

$$C^{14}H^{5}O^{2}Cl + C^{4}H^{4}ZnAzO^{4} = ZnCl + C^{18}H^{9}AzO^{6}$$

Cette transformation inverse s'opère facilement dans l'économie animale. Quand on mêle de l'acide benzoïque aux aliments d'un animal, on trouve de l'acide hippurique dans son urine.

LAIT.

1255. Le lait est un liquide blanc légèrement jaunâtre, opaque, à peu près inodore à la température ordinaire, légèrement odorant lorsqu'on le chauffe, doué d'une saveur sucrée. Sa densité oscille entre 1,026 et 1,045.

Le lait des carnivores est acide, celui des herbivores est ordinairement alcalin.

Le lait constitue un aliment complet, parce qu'il contient à la fois des matières albuminoïdes, des principes féculents ou sucrés, des substances grasses et des matières salines minérales : aussi suffit-il au développement des jeunes animaux. Il renferme, en effet,

1° De la *caséine*, substance azotée.

2° Une matière grasse, suspendue en globules dont la réunion à la surface du lait forme la *créme*, puis le *beurre*.

3° Du sucre de lait.

4° Des sels, et notamment du phosphate de chaux, qui est indispensable au développement de la charpente osseuse.

Lorsque le lait est abandonné au repos, son principe gras monte à la surface et y forme la crême. Quelque temps après, le lait devient acide et se coagule. L'acide ainsi produit spontanément est l'acide lactique ; sa formation est le résultat d'une fermentation (*lactique*) que le sucre de lait éprouve sous l'influence de la matière albuminoïde. Si la coagulation a lieu, c'est parce que la caséine paraît être dissoute dans le lait à la faveur d'un alcali, la soude, et que l'acide lactique s'empare de cet alcali : la preuve de cette explication est facile à fournir; si l'on sature l'acide au fur et à mesure de sa production, ou si l'on empêche la fermentation de s'opérer, ce liquide ne se caille pas. Ainsi, l'on conserve le lait pendant un temps très-long en y ajoutant un millième de bicarbonate de soude, ou en le faisant bouillir tous les jours.

Si l'action de l'air est très-longtemps prolongée, le lait peut éprouver la fermentation alcoolique, et ensuite la fermentation acétique.

Caséine. Une partie de la caséine se trouve en dissolution dans le lait à la faveur des alcalis ; le reste y est en granulations très-fines. Lorsqu'on porte le lait à l'ébullition il se forme une pellicule mince, appelée *frangipane*, qui paraît être une altération de la caséine.

Un grand nombre de substances ont la propriété de rendre la caséine insoluble, et par suite de cailler le lait ; nous citerons les acides, un grand nombre de sels, le tannin, l'alcool, les plantes à réaction acide, et d'autres végétaux qui ne sont

pas acides, tels que les fleurs de chardon et d'artichaut. La grassette, *pinguicula vulgaris* (Utriculariées), le rend épais et filant; mais toutes ces matières n'opèrent pas la coagulation du lait à beaucoup près avec autant d'énergie que la *présure*, substance que l'on retire de la *caillette*, quatrième estomac des jeunes veaux; car une partie de présure caille 30,000 parties de lait, si la température est de 20 à 30 degrés.

Suivant les uns, la présure agit en transformant la lactine en acide acétique qui précipite ensuite la caséine : l'acidité que prend le lait caillé par la présure donne du poids à cette opinion. Suivant d'autres, il faudrait attribuer cette transformation à une matière albuminoïde, la *chymosine*, qui serait analogue à la pepsine. Dans tous les cas, on donne ce nom à la matière active contenue dans la présure.

Les vases en bois ou en terre dans lesquels a eu lieu la coagulation du lait peuvent servir indéfiniment au même usage, sans qu'il soit besoin d'ajouter de la nouvelle présure. Pour obtenir la présure, on se procure la caillette d'un veau n'ayant encore eu que du lait pour nourriture; on sépare les grumeaux attachés à cet estomac, on les lave à l'eau froide, on les essuie, on les sale, et on les replace dans la caillette que l'on fait ensuite sécher.

Lactine, sucre de lait. Nous avons fait son étude (1032). On prépare ce sucre, en Suisse, par l'évaporation des quantités énormes de petit lait (*serum*) qui sont le résidu de la fabrication des fromages. Les kalmouks abandonnent à la fermentation le lait de leurs juments, et fabriquent des boissons nommées *koumiss* desquelles ils retirent par distillation une eau-de-vie appelée le *rack*.

Si, d'après M. Dumas, on nourrit un animal exclusivement avec de la viande, la proportion du sucre va en décroissant peu à peu, jusqu'à devenir presque insensible.

Beurre. La matière grasse du lait se trouve dans ce liquide à l'état de globules. Suivant les uns, ces globules sont dépourvus d'organisation, et la matière grasse est simplement divisée dans le lait; suivant d'autres, qui se fondent sur l'impossibilité d'enlever directement au lait son principe gras

par l'action de l'éther, ces globules seraient pourvus d'une enveloppe caséeuse, ou, tout au moins, doués d'une sorte d'organisation.

On donne le nom de beurre à ces globules soudés entre eux. On arrive à les réunir en agitant le lait dans des instruments nommés *barattes*. Ces appareils varient de forme suivant les pays et la qualité du lait ; ils ont, ou la forme de tonneaux, ou celle de cônes tronqués ; certaines barattes sont verticales, d'autres horizontales. La baratte vulgaire est un tonneau vertical dans lequel on opère le battage au moyen d'un disque de bois fixé à un long bâton, qu'on tient à la main. L'agitation se fait dans les barattes horizontales au moyen d'ailes fixées à l'axe qui est mobile.

Pour préparer le beurre on abandonne le lait au repos : il se sépare à la surface de la *crême*, c'est-à-dire un mélange de beurre et de matière caséeuse. Lorsqu'on a réuni une quantité suffisante de crême, on la place dans la baratte et on agite ; la crême se transforme au bout d'un certain temps en beurre et en lait de beurre, liquide ou *sérum* faiblement acide tenant en suspension du beurre et de la caséine. Le beurre est malaxé sous un courant d'eau jusqu'à ce qu'il ne blanchisse plus.

Le beurre est un produit très-complexe. M. Chevreul y a trouvé de l'oléine, de la margarine, de la butyrine, de la caprine et de la caproïne. D'après M. Heintz, il renferme aussi de la stéarine, de la palmitine et de la myristine. Suivant M. Gobley, il contient encore une autre matière grasse, phosphorée (*lécithine*).

Matières minérales du lait. Voici les résultats de deux analyses de lait de vache (Haidlen). 100 parties de lait contiennent :

Chlorure de potassium	0,144	0,183
— sodium	0,024	0,034
Soude	0,042	0,045
Phosphate de chaux	0,231	0,344
— magnésie	0,042	0,064
— fer	0,007	0,007

Commerce du lait. Depuis la création des chemins de fer, le commerce de la laiterie a changé complétement de face à Paris. En 1859, la quantité de lait consommée s'élevait en moyenne à 350,000 litres par jour. Pour se procurer cette énorme quantité de lait, chaque négociant en gros a été obligé d'établir quinze à vingt dépôts dans les campagnes. De chacun d'eux partent de grand matin des *ramasseurs* qui s'arrêtent de porte en porte pour recevoir et mesurer le lait. A leur retour (8 à 9 heures du matin), ce lait est versé dans des bains-marie de 200 à 300 litres et porté à l'ébullition ; on a soin de l'agiter de temps en temps pour empêcher la formation de la pellicule. Quand cette opération, qui exige deux heures environ, est terminée, on siphonne le lait dans des pots en tôle étamée, et on place ceux-ci dans d'immenses réservoirs remplis d'eau à 10° qu'on renouvelle sans cesse. Sans ces précautions, pendant les chaleurs de l'été, tout le lait arrivé à Paris se coagulerait quand on le porterait à l'ébullition. Pendant l'hiver, on supprime le chauffage au bain-marie, et l'on se contente de tenir les pots au milieu de l'eau froide.

Les ramasseurs font le soir une nouvelle tournée, et comme on n'a pas le temps, à leur retour, de faire refroidir le lait, on le verse dans d'immenses vases (*mélangeurs*) avec le produit de la traite du matin ; ce lait est enfermé dans des pots en tôle étamée, bouchés, ficelés et cachetés, puis il est conduit à la station la plus voisine, d'où il arrive à Paris à trois ou quatre heures du matin.

Pour conserver le lait destiné à l'exportation, on a proposé beaucoup de moyens ; voici celui qu'on emploie généralement. On ajoute 75 grammes de sucre à chaque litre de lait, puis on l'évapore à une douce chaleur en agitant fréquemment ; lorsqu'il est réduit à la consistance du miel, on en remplit des vases cylindriques en tôle étamée, terminés en cône, et on les chauffe au bain-marie pendant dix minutes avant de les boucher hermétiquement. Au moment de se servir du lait, on étend cette conserve de quatre fois son poids d'eau, et on porte le mélange à l'ébullition.

1256. **Falsifications.** — *Amidon.* On a introduit dans le lait

les matières les plus diverses, pour masquer l'addition de l'eau ou l'écrémage. Ainsi, on a tenté de le frelater avec de l'amidon, de la fécule, de la farine, une décoction de son; ces fabrications ne se font plus aujourd'hui. L'action de l'iode sur la matière amylacée permet d'ailleurs de les reconnaître facilement.

Dextrine. — On ajoute de la dextrine au lait pour augmenter sa densité. Cette matière se reconnaît au moyen de l'eau iodée, qui prend une coloration violacée.

Sucre ordinaire, sucre de fécule. — Le sucre ordinaire n'est pas employé avec avantage, parce qu'une faible quantité de ce corps communique au lait une saveur douce, ce qui empêche d'en ajouter une proportion suffisante pour rendre au lait étendu d'eau sa densité normale. Le glucose, qui est d'ailleurs meilleur marché, a pour le fraudeur l'avantage de masquer la fadeur du lait mêlé d'eau, et de rétablir sa densité.

Pour reconnaître cette falsification, il suffit d'ajouter un peu de levure de bière à du lait, ou mieux à du serum. La fermentation alcoolique se déclare aussitôt, dans le cas où du sucre a été ajouté au lait, tandis qu'elle ne se produit pas si le lait est pur; on constate le développement de la fermentation par le dégagement d'acide carbonique.

On ajoute quelquefois au lait des jaunes d'œufs pour simuler la présence de la crême, et des blancs d'œufs pour communiquer au lait écrémé la faculté de mousser que présente le lait de bonne qualité. On a tenté souvent d'atteindre le premier but par l'emploi du caramel, du safran, du carthame, des fleurs de souci.

La falsification par les gommes n'a pas pu être pratiquée longtemps, parce qu'il faut une quantité trop grande de ces matières pour ramener le lait à la densité normale.

L'addition de cervelles d'animaux, d'émulsions ne se pratique pas.

ESSAI DU LAIT.

1257. On a proposé un grand nombre d'appareils pour découvrir si le lait a été écrémé ou additionné d'eau. Nous allons citer les principaux.

1° **Densité du lait.** — L'instrument le plus ancien est le *galactomètre* de Cadet de Vaux; il est en maillechort, et par suite il est susceptible de se bosseler, ce qui est la pire de toutes les conditions.

Le *galactomètre* de MM. Chevalier et Henry est un aréomètre portant deux échelles, l'une pour le lait pur, l'autre pour le lait écrémé. Il marque 100° dans les bons laits, 100 à 110° dans ceux qui sont très-riches; on peut admettre qu'au dessous de 95° le lait est étendu d'eau, et la proportion ajoutée est à peu près indiquée sur le galactomètre par le nombre de degrés qu'il marque au-dessous de 100.

Le *lactodensimètre* de Quévenne donne immédiatement la densité du lait. Il marque 1 ou 1,000 dans l'eau distillée au maximum de densité, 1029 à 1035 dans les laits purs. Comme ces quatre chiffres ne trouveraient pas place sur la tige, on supprime les deux premiers, de sorte qu'on lit 29 ou 35 au lieu de 1029 ou 1035. L'instrument ayant été gradué pour la température de 15°, Quévenne a dressé des tables indiquant les corrections à faire subir aux résultats pour les variations dans la température. On en fait rarement usage, car l'expérience a montré que, pour chaque variation de 5° dans la température, le lait augmente ou diminue environ de 1 degré au lactodensimètre.

Cet appareil porte une deuxième échelle pour la densité du lait écrémé; cette densité varie entre 1,0325 et 1,0365. Avant de prendre la densité d'un lait, il faut l'agiter, et s'assurer s'il s'est écoulé au moins six heures depuis la traite.

Crémomètre de Quévenne. — C'est une éprouvette à pied divisée en 100 parties, depuis le trait supérieur qui est le 0 de l'échelle jusqu'au fond. On la remplit de lait jusqu'au 0, et on laisse reposer pendant vingt-quatre à trente heures.

La crême monte à la surface; quand elle forme une couche distincte, on lit le nombre de divisions qu'elle occupe. Le bon lait ne doit pas marquer au-dessous de 10; s'il indique 8, on peut être certain qu'il a été additionné d'eau ou écrémé.

Lactoscope de M. Donné. — Cet appareil est basé sur l'opacité que les globules de matière grasse communiquent au lait. Il consiste en une sorte de lorgnette portant deux glaces parallèles, que l'on peut rapprocher ou éloigner à volonté par le jeu d'une vis très-fine. Le degré d'écartement des verres, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche du lait, est mesurée par un cercle divisé; une table indique la proportion de crême correspondant à chacune des divisions. Pour opérer, on se place dans un lieu obscur, et on prend son point de mire sur la flamme d'une bougie. Les bons laits donnent de 30 à 35 degrés au lactoscope. Il est de toute nécessité de contrôler les indications de cet instrument par celle de la densité.

Cet essai repose sur cette supposition que l'opacité est proportionnelle à la quantité de matière grasse tenue en suspension; or, la présence de la caséine, le diamètre des globules butyreux et leur état d'agglomération variable doivent influer beaucoup sur les résultats fournis par le lactoscope.

Lactobutyromètre de M. Marchand. — Il consiste en un tube bouché à l'une de ses extrémités, divisé en trois parties égales (de 10 à 15^{cc}). Les trois dixièmes supérieurs de la capacité la plus élevée sont divisés en dix parties ou centièmes : ce sont les degrés de l'appareil. On remplit la première partie avec le lait à essayer, on y ajoute une goutte, ou deux gouttes au plus, de soude caustique à 36°, et on agite.

On verse de l'éther dans la deuxième partie de l'appareil, on agite de nouveau, et enfin on remplit la troisième capacité avec de l'alcool à 86 ou 90 degrés centésimaux. On mélange le tout, et on plonge le tube, fermé par un bouchon, dans un bain d'eau chauffé de 40 à 43 degrés. La matière grasse se rassemble à la surface du liquide; quand la couche oléagineuse n'augmente plus, on lit le nombre de divisions qu'elle occupe. Chaque division indique 2^{gr}, 33 de beurre par litre; on doit ajouter au produit 12^{gr}, 60. Tout lait qui ne donne

pas 30 grammes de beurre par litre doit être considéré comme écrémé ou comme additionné d'eau.

D'après M. Réveil, aucun de ces procédés, employés isolément, n'amène la certitude, et l'on ne peut arriver à reconnaître la fraude d'une façon incontestable que par l'association d'une partie de ces moyens.

Dans la presque totalité des cas, on pourra établir sa conviction à la suite des trois essais suivants :

1° Détermination de la densité du lait et du serum par le galactomètre ou le lactodensimètre.

2° Détermination de la quantité de crême par le crémomètre ou par le lactoscope.

3° Détermination de la proportion de sucre par le réactif cupropotassique (1258) ou par le polarimètre.

On pourra joindre à ces essais, dans le cas où il resterait des doutes, l'emploi du lactobutyromètre, ou mieux l'analyse complète du lait.

ANALYSE DU LAIT.

1258. Beaucoup de moyens ont été proposés. Voici une manière commode d'opérer.

1° **Dosage du beurre et de la caséine.** — On ajoute à 20 grammes de lait une certaine quantité d'alcool qui précipite la caséine et la matière grasse. On les recueille sur un filtre taré, et on les lave à plusieurs reprises avec de l'alcool à 85° qui dissout les sels et le sucre. On lave ensuite le filtre avec de l'éther chaud, qui s'empare du corps gras ; l'évaporation de l'éther dans une petite capsule tarée fournit le poids du beurre ; enfin on dessèche le filtre ; l'augmentation de son poids représente la caséine.

2° **Dosage des matières fixes.** — On évapore 20 grammes de lait au bain-marie, dans une petite capsule mince en cuivre étamé ou en platine, jusqu'à ce que deux pesées successives, faites à une demi-heure de distance, fournissent le même poids ; on pèse le résidu.

3° **Dosage des sels.** — On incinère au rouge un poids

connu de ce résidu sec, et on pèse la cendre obtenue.

4° **Dosage du sucre.** — On peut faire usage, soit du saccharimètre, soit du tartrate de cuivre et de potasse.

Dans le premier cas, on coagule le lait à 40° ou à 50°, et l'on verse dans le liquide filtré quelques gouttes d'acétate de plomb. Il se produit un abondant précipité ; on filtre, et l'on essaie au saccharimètre la liqueur transparente qui s'écoule.

Pour opérer par la seconde méthode, on commence par coaguler le lait au moyen de 5 à 6 gouttes d'acide chlorhydrique. Le petit lait étant ainsi préparé, on en prend 10^{cc} qu'on mélange avec 10^{cc} d'eau, et on introduit le tout dans une burette graduée. D'autre part, on mesure dans un petit ballon 20^{cc} de réactif cupropotassique ; on y ajoute un volume d'eau à peu près égal au précédent, et on porte ce mélange à l'ébullition. On y fait tomber peu à peu le petit lait : la liqueur bleue se décolore graduellement ; on s'arrête lorsqu'elle prend une teinte jaunâtre.

FROMAGES.

1259. Le fromage est formé par la caséine du lait ayant subi une fermentation. La fabrication du fromage se compose de cinq opérations.

1° *Coagulation.* On porte le lait à 30° et on y introduit de la présure. Au bout de deux heures, la coagulation est complète ; la masse solidifiée se nomme le *caillé*.

2° *Séparation du caillé.* On brise le caillé, on le jette sur une étamine, puis on le soumet à une pression graduée.

3° *Salaison.* On recouvre le fromage de sel, et on le retourne de temps en temps ; ou bien on l'entoure d'un linge et on le place dans une forte saumure.

4° *Fermentation.* Au bout de dix jours environ, on lave la surface du fromage, puis on le laisse sécher ; on le porte ensuite dans des caves où il éprouve une fermentation qui lui donne un goût et des qualités particulières.

Les fromages peuvent être classés en quatre groupes : 1° les fromages frais et mous (Neufchatel) ; 2° les fromages salés

et mous (Brie) ; 3° les fromages à pâte pressée, mais peu dure (Gruyère) ; 4 les fromages à pâte pressée et dure (Hollande).

Le fromage de Mont-Dore est fabriqué avec du lait de chèvre ; le fromage du Sassenage avec des mélanges de laits de vache, de chèvre et de brebis ; le fromage de Roquefort avec des laits de chèvre et de brebis. La supériorité généralement reconnue de ce dernier fromage ne tient pas à la nature de la matière, à l'habileté du fabricant, mais à la grande fraîcheur des caves, qui détermine une marche très-lente dans la fermentation. Aussi fabrique-t-on, aux environs de Paris, du très-bon fromage, dit *de Roquefort*, en opérant dans des caves très-froides.

Les mouches et les insectes amènent souvent l'altération des fromages ; on s'oppose à leurs ravages au moyen de lavages au vinaigre, au chlorure de chaux, ou par des fumigations de chlore ou d'acide sulfureux.

TISSUS ANIMAUX.

1260. **Peau.** — La peau, enveloppe des animaux, se compose de trois parties : l'*épiderme*, le *tissu papillaire* et le *derme*.

L'*épiderme* est une paroi lamelleuse percée de trous, dont les uns laissent échapper les produits de la transpiration et dont les autres donnent passage aux poils. L'épiderme s'épaissit dans certaines parties du corps et forme les *callosités*.

L'acide sulfurique, les alcalis dissolvent l'épiderme, l'acide azotique le jaunit.

La matière des *ongles*, des *griffes*, des *cornes*, des *sabots*, a les propriétés et la composition de l'épiderme ; ces corps sont formés de cellules, contenant un noyau et de petites granulations.

La substance qui constitue les *cheveux*, les *poils*, les *plumes* présente aussi la composition et les réactions de la matière épidermique.

Le *tissu papillaire* est mou et très-sensible ; il est constitué par des vaisseaux et par l'extrémité des nerfs ; par suite, il

est le siége du toucher. Il contient aussi la matière colorante de la peau. Lorsque ce tissu a été détruit, il ne se reforme pas; de la matière cellulaire ordinaire prend sa place, et il reste en ce point une tache blanche (*cicatrice*).

Le *derme* ou la peau proprement dite est formée par des fibres entre-croisées, qui forment l'enveloppe des muscles et des os. La peau desséchée est demi-translucide, roide, jaunâtre, mais elle se ramollit dans l'eau. La peau se putréfie; on évite cette altération en l'immergeant dans une solution de tannin; on dit alors que la peau est *tannée*, ou qu'elle est changée en *cuir* (1136). Lorsqu'on la maintient longtemps dans l'eau bouillante, elle se dissout en donnant la *gélatine* ou *colle forte*.

GÉLATINE. COLLE FORTE.

1261. On emploie pour cette fabrication non-seulement la peau, mais encore les autres tissus animaux et les os eux-mêmes.

1° **Préparation de la colle avec la peau, les tendons, etc.** Quand on ne doit pas traiter de suite ces matières (*colles matières*), on les fait macérer pendant deux à trois semaines dans un lait de chaux, et on les laisse sécher; avant de les employer, on les immerge dans un lait de chaux pour les gonfler, puis on les lave, et on les laisse égoutter.

Les matières sont introduites avec de l'eau dans une chaudière portant une sorte de tablette criblée de trous; par ce moyen, elles ne se trouvent jamais en contact avec les parties de la chaudière qui sont touchées directement par la flamme, et elles ne peuvent pas brûler.

Quand l'eau entre en ébullition, les colles matières s'affaissent, et bientôt elles sont submergées. Le mieux est de fractionner l'opération, c'est-à-dire de ne pas mettre dans l'origine la quantité d'eau nécessaire pour tout dissoudre, et d'enlever l'eau chargée de gélatine au fur et à mesure. Si l'on ajoute toute l'eau dès le commencement, on obtient une colle dont l'aspect est beau, mais dont la qualité est inférieure,

parce que l'eau bouillante altère la gélatine à la longue.

Dans les fabriques bien établies, la solution de gélatine est écoulée dans une seconde chaudière chauffée au bain-marie : elle y séjourne pendant 4 à 5 heures et y laisse déposer toutes les matières qu'elle tenait en suspension. On la soutire alors dans des moules rectangulaires en bois, maintenus à une température aussi basse que possible, où la masse se prend en gelée au bout de douze ou dix-huit heures. On renverse ces moules sur une table mouillée, le pain se détache ; on le divise en feuilles très-minces en le coupant avec un fil de laiton tendu sur un châssis et guidé par des règles entaillées à des distances égales à l'épaisseur de la feuille que l'on doit enlever. Ces feuilles très-molles sont mises à sécher sur des filets : cette opération exige une température moyenne, car le froid fendille les feuilles, et la chaleur les ramollit. Enfin on termine la dessiccation dans une étuve.

2° **Préparation de la colle avec les os.** On emploie les acides ou la vapeur d'eau.

1° *Par les acides.* On dégraisse les os en les tenant immergés pendant quelque temps dans de l'eau bouillante, puis on les introduit dans des cuves contenant de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; le carbonate et le phosphate de chaux se dissolvent, et il reste une matière flexible ayant la forme primitive de l'os, mais constituée seulement par sa partie organique. On lave ces os, on les met en macération dans du lait de chaux ou dans une solution très-diluée de carbonate de soude, on les abandonne pendant quelque temps à l'air pour que la chaux restant se carbonate, et enfin on les transforme en colle par le procédé précédent. Ce moyen fournit 22 à 23 pour 100 de colle.

2° *Par la vapeur.* Papin essaya de retirer des os leur matière animale, par l'emploi de la chaudière qu'il avait imaginée et qui porte son nom, mais il n'y parvint pas d'une façon économique ; ce problème ne fut résolu qu'en 1817 par Darcet. On concasse les os, et on les expose à de la vapeur d'eau, chauffée à 104° environ, dans un cylindre en toile métallique placé au milieu d'un manchon en fonte hermétiquement clos.

La matière grasse des os fond d'abord ; on la soutire. Au bout de quelques heures, la substance cellulaire se transforme en gélatine qui se dissout dans l'excès d'eau et se réunit au fond du vase. Si l'on emploie des os frais de bœuf, la solution a l'aspect et l'odeur du bouillon ; aussi crut-on à cette époque que cette gélatine allait remplacer le bouillon ordinaire et servir à l'alimentation économique des classes pauvres. Il y eut d'abord un engouement très-grand, mais il ne dura qu'un moment, et la gélatine alimentaire est tout à fait abandonnée aujourd'hui. En effet, on a reconnu que les matières animales, en perdant leur organisation, perdent aussi la majeure partie de leur puissance nutritive, et que la gélatine nourrit incomparablement moins que les matières animales cuites d'une façon convenable, desquelles on la retire.

1262. **Ichthyocolle ou colle de poisson.** — Elle se retire de la vessie natatoire du grand esturgeon et de celle des *acipensères* en général. Sur les bords de la mer Caspienne, on nettoie avec soin ces vessies, on les pétrit dans des linges pour les ramollir, et on en forme de petits cylindres que l'on contourne en forme de lyres. Ces lyres sont ensuite desséchées, puis blanchies à l'acide sulfureux.

En Moldavie, on fabrique l'ichthyocolle en faisant macérer, puis bouillir dans de l'eau l'estomac, la peau, les intestins et la vessie natatoire de l'esturgeon ; on obtient une gelée qu'on laisse sécher, puis qu'on roule en cordons, ou qu'on étale en plaques minces.

1263. **Propriétés de la gélatine,** $C^{12}H^{10}Az^2O^4$. — Cette substance n'existe pas dans les tissus et dans les os des animaux ; elle provient de la transformation de certaines matières animales au contact prolongé de l'eau bouillante.

C'est un corps solide, transparent, incolore, sans odeur. L'eau froide gonfle la gélatine, l'eau bouillante la dissout ; sa dissolution se prend en gelée par le refroidissement, même lorsqu'elle ne renferme que 1 pour 100 de gélatine.

Cette dissolution n'est pas précipitée par les acides, par l'alun, par l'acétate de plomb. Le contraire arrive si l'on emploie pour ces essais de la gélatine préparée avec les car-

tilages; on donne le nom de *chondrine* à cette variété de gélatine, et on lui attribue la formule $C^{32}\,H^{26}\,Az^{4}\,O^{14}$.

La gélatine, tenue longtemps en macération et surtout en ébullition avec de l'eau, perd la propriété de donner une gelée avec l'eau.

Elle forme avec le tannin un composé tenace, élastique, imputrescible, c'est-à-dire doué des propriétés du cuir.

L'acide sulfurique concentré dissout la gélatine. Si l'on fait bouillir de la gélatine avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient une matière nommée le *sucre de gélatine* ou *glycocolle*.

1264. **Glycocolle.** — Nous avons indiqué (1236) (1254) divers moyens de préparer ce corps; le meilleur est celui qui consiste à traiter l'acide hippurique par l'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{C^{18}\,H^{8}\,Az\,O^{5}\,HO}_{\text{Acide hippurique.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{4}\,H^{5}\,Az\,O^{4}}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^{14}\,H^{5}\,O^{3}\,HO}_{\text{Acide benzoïque.}}.$$

Le sucre de gélatine reste en combinaison avec l'acide chlorhydrique; on décompose ce produit par un alcali en présence de l'alcool absolu, le glycocolle se sépare en cristaux.

Ce corps se présente en prismes aplatis souvent très-volumineux. Sa saveur est douce, il est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. La chaleur le détruit. Il se combine avec les acides, avec les bases et avec un grand nombre de sels.

M. Cahours a montré qu'il fallait considérer ce corps comme de l'acide acétamique. En effet, si l'on chauffe de l'acide monochloracétique avec une solution alcoolique d'ammoniaque, on obtient du sel ammoniac et du glycocolle :

$$\text{Acide chloracétique. . . . . } \left\{\begin{matrix} C^{4}\,H^{2}(Cl)\,O^{2} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2}$$

$$\text{Acide acétamique (glycocolle) } \left\{\begin{matrix} C^{4}\,H^{2}(AzH^{2})\,O^{2} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2}.$$

1265. **Leucine. Alanine.** — A côté du glycocolle viennent se placer deux corps homologues :

$$\text{l'alanine (acide propionamique). } C^{6}\,H^{4}(Az\,H^{2})\,O^{2} \left\{\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2}$$

la leucine (acide caproamique). $C^{12}H^{10}(AzH^2)O^2\}O^2$ (H)

L'alanine s'obtient en faisant agir l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde ordinaire.

La leucine peut se préparer de la même façon que cette dernière substance par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde valérianique ; on l'obtient aussi par la putréfaction des matières albuminoïdes, par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la fibrine (1007), ou par l'action de la potasse sur les matières albuminoïdes.

Ces deux corps se combinent aux acides, aux bases, à un grand nombre de sels ; ils ont, en un mot, les propriétés du glycocolle.

Il existe dans la série benzoïque des acides amidés correspondants aux trois composés précédents, et possédant les mêmes propriétés fondamentales :

l'acide benzamique. $\{C^{12}H^4(AzH^2)O^2\}O^2$ (H)

l'acide toluamique. $\{C^{16}H^6(AzH^2)O^2\}O^2$ (H)

l'acide cuminamique. $\{C^{20}H^{10}(AzH^2)O^2\}O^2$. (H)

MATIÈRES CONSTITUTIVES DES NERFS.

1266. **Substance cérébrale.** — Le cerveau de l'homme renferme, d'après M. Frémy :

Eau			88
Albumine			7
Matières grasses...	Cérébrate Oléophosphate Oléate	de soude.	5
	Margarate Cholestérine. Margarine. Oléine.		
			100

L'acide *cérébrique* se présente en petits grains blancs, fusibles à une température élevée, non volatils, solubles dans l'alcool bouillant; il renferme du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du phosphore; il participe à la fois des propriétés des corps gras et des matières animales; c'est un acide très-faible.

L'acide oléophosphorique est huileux, jaunâtre, insoluble dans l'eau, se dissolvant bien dans l'alcool bouillant et très-soluble dans l'éther.

Il se décompose par une longue ébullition avec l'eau en oléine et en acide phosphorique.

Il contient environ 2 pour 100 de phosphore.

La *moëlle épinière*, la *moelle allongée*, les *nerfs*, les *ganglions* ont une composition analogue à celle du cerveau; les principes gras y paraissent plus abondants.

MATIÈRES CONSTITUTIVES DES MUSCLES.

1267. Les muscles (chair proprement dite) sont formés de fibres; mais ils renferment, outre cet élément qui est de beaucoup le plus abondant, des vaisseaux sanguins et lymphatiques, des tissus cellulaires et adipeux, des nerfs, de l'acide lactique et des lactates, de l'acide oléophosphorique, des corps gras divers, des phosphates et diverses substances spéciales, qui sont la *créatine*, la *créatinine*, l'acide *inosique*, *l'inosite*, la *sarcosine*, etc.

Créatine, $C^8\,H^9\,Az^3\,O^4$. — La créatine a été découverte par M. Chevreul. C'est une substance incolore, sans saveur, neutre, cristallisable en prismes dont la densité est 1,35.

A peine soluble dans l'eau froide, elle se dissout très-bien dans l'eau bouillante. Sous l'influence des acides concentrés, tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, elle fournit la créatinine :

$$C^8\,H^9\,Az^3\,O^4 = \underbrace{C^8\,H^7\,Az^3\,O^2}_{\text{Créatinine.}} + 2\,HO$$

Elle se dédouble par une longue ébullition avec l'eau de baryte en sarcosine et en urée :

$$C^8\,H^9\,Az^3\,O^4 + 2\,HO = \underbrace{C^6\,H^7\,Az\,O^4}_{\text{Sarcosine.}} + \underbrace{C^2\,H^4\,Az^2\,O^2}_{\text{Urée.}}$$

Pour la préparer, on épuise par de l'eau froide la chair bien hachée d'animaux récemment tués. On réunit ces liqueurs et on les fait bouillir : l'albumine et la matière colorante se précipitent, la créatine se dépose dans le liquide concentré.

Créatinine, $C^8\,H^7\,Az^3\,O^2$. — Ce corps a une réaction alcaline; il cristallise en prismes incolores, plus solubles que ceux de créatine; il forme des sels cristallisables. C'est un véritable alcaloïde : il chasse l'ammoniaque de ses combinaisons.

La meilleure manière de préparer la créatinine consiste à faire bouillir la créatine avec l'acide chlorhydrique concentré; on obtient un chlorhydrate de cette base qu'on décompose par un excès de protoxyde de plomb hydraté.

La sarkosine, $C^6\,H^7\,Az\,O^4$, dont nous venons d'indiquer la préparation, cristallise en prismes droits à base rhombe. Elle a les caractères du glycocolle, de l'alanine et de la leucine; elle est isomère de l'alanine.

Acide inosique, $C^{10}\,H^8\,Az^2\,O^{12}$. — C'est un corps cristallisé, possédant une odeur de bouillon très-accentuée, qui se trouve dans les eaux-mères desquelles la créatine s'est déposée. Dans ces eaux-mères on a rencontré aussi une variété de glucose, l'inosite, $C^{12}\,H^{12}\,O^{12}$, 2 HO. Ce sont probablement ces deux corps qui donnent au bouillon son odeur agréable et sa saveur douce.

On a annoncé encore dans les muscles l'existence d'autres matières, la *sarkine* ou *hypoxanthine*, la *xanthine*.

Quant à la fibre des muscles, nous avons dit qu'elle contenait une variété de fibrine, désignée quelquefois par le nom de *musculine* (1007).

MATIÈRES FORMANT LES OS.

1268. Les os (charpente des animaux) sont entourés d'une enveloppe membraneuse (*périoste*). Ils sont formés essentiel-

lement par des matières inorganiques (*carbonate, phosphate de chaux* surtout), qui représentent environ les deux tiers de leur poids, et par un tissu organisé (*osséine*) renfermant des nerfs et des vaisseaux.

Certains os sont creux, et leur intérieur est rempli de matières grasses (*moelle*).

L'osséine est le corps élastique qui reste quand on a traité un os par l'acide chlorhydrique étendu (1261). Elle est insoluble dans l'eau ; elle se transforme par l'ébullition avec l'eau en gélatine, corps qui possède sa composition.

Les arêtes des poissons, les os des palmipèdes paraissent ne pas contenir d'osséine, mais un corps analogue.

Les os sont employés pour fabriquer le phosphore, le noir animal, la gélatine, certaines graisses. La tabletterie en consomme de grandes quantités.

Dents. — Les dents se composent de trois parties : 1° *l'ivoire* (masse de la dent) ; 2° le *cément* (portion recouvrant la racine et le collet de la dent) ; ces deux parties ont à peu près la composition des os ; 3° *l'émail* qui est formé presque entièrement de phosphate de chaux.

Les *écailles* des poissons, les *coquilles* des mollusques, le *test* des crustacés sont constitués par du phosphate et du carbonate de chaux en proportions variables.

La **chitine** est une matière azotée solide, cornée, insoluble dans l'eau, très-peu altérable, qui reste lorsqu'on a enlevé par de l'acide chlorhydrique étendu les matières minérales qui entrent dans le squelette tégumentaire des crustacés. Sous l'influence prolongée de l'acide sulfurique, elle fournit du glucose.

La **tunicine** est l'enveloppe des tuniciers, débarrassée par les acides étendus de ses principes minéraux. La tunicine est isomère de la cellulose. Elle est très-peu attaquable ; l'acide sulfurique la transforme en glucose.

OEUF.

1269. Voici la composition de l'œuf de poule.

Jaune	40	Eau.	51,48
		Vitelline.	15,76
		Margarine, oléine, acides margarique, oléique.	28,52
		Acide phosphoglycérique.	1,20
		Cholesterine.	0,43
		Matière cérébrique.	0,30
		Matières organiques diverses.	0,95
		Sels divers, chlorures, phosphates de potasse, soude, ammoniaque, chaux, magnésie, fer.	1,36
			100,00
Blanc	60	Eau.	
		Albumine.	
		Sucre de lait, de raisin (traces).	
		Membranes.	
	100		

Nous connaissons tous ces principes sauf la *vitelline*. C'est une matière albuminoïde ayant la composition de l'albumine. Elle se présente sous forme d'une substance blanche insoluble qu'on obtient en traitant le jaune d'œuf cuit par de l'éther qui le dépouille de sa matière grasse. On l'isolerait à l'état soluble en délayant dans l'eau du jaune d'œuf frais et en filtrant la liqueur; la vitelline qu'elle contient se coagule vers 70° comme l'albumine.

MIEL.

1270. Le miel est un mélange à proportions variables : 1° de glucose semblable au sucre solide du raisin ; 2° d'un sucre liquide incristallisable (1031) ; 3° d'un acide libre en petite quantité ; 4° de principes aromatiques et colorants divers ; 5° de cire.

On falsifie souvent le miel avec de l'amidon ou du sucre de fécule ; on reconnaîtrait ces fraudes par les procédés indiqués (1256) (1258).

GUANO.

1271. Les gisements de guano se trouvent sur le littoral du Pérou entre le 2e et le 21e degré de latitude australe.

Le guano des îles Chinchas est le plus azoté ; voici les résultats de l'analyse de seize échantillons par M. E. Baudremont :

	Eau.	Azote.	Phosphate.
Maximum	— 21,00	— 14,32	— 26,28
Moyenne	— 13,72	— 7,41	— 23,31
Minimum	— 10,30	— 3,80	— 18,74

Voici une moyenne de quinze analyses complètes (Nesbit).

Matières organiques renfermant de l'acide urique, des sels ammoniacaux.	52,50
Phosphate de chaux.	19,50
Acide phosphorique.	3,10
Sels alcalins et alcalino-terreux.	7,60
Sable.	1,45
Eau.	15,85
	100,00

On admet que le guano est le produit de la putréfaction de la fiente d'oiseaux marins. Son origine est très ancienne. Cette hypothèse est vraisemblable, car les oiseaux marins sont extrêmement nombreux sur ces côtes, et ils l'étaient beaucoup plus autrefois, car du temps des Incas il existait une loi qui punissait de mort celui qui tuerait ou même effraierait ces animaux à l'époque de l'incubation ou de la ponte.

FERMENTATION PUTRIDE.

1272. Les matières organisées, soustraites à l'influence de la vie, s'altèrent en présence de l'air et de l'humidité. Il se produit une foule de tranformations successives encore mal connues, accompagnées d'exhalaisons très-fétides, dues en partie au moins à la présence de l'azote, du soufre et du phosphore dans ces substances. L'ensemble de ces phéno-

mènes est connu sous les noms de *putréfaction* ou de *fermentation putride.*

M. Pasteur a, dans ces derniers temps, fait connaître la cause de la fermentation putride. Elle est produite par l'action combinée de deux espèces d'êtres microscopiques ; ce sont : 1° de très-petits infusoires (bacterium termo, monas crepusculum), ces êtres respirent comme les animaux ordinaires en absorbant de l'oxygène; 2° des vibrions (nommés *animaux ferments* d'une façon générale) qui, non-seulement n'ont pas besoin d'oxygène libre pour vivre, mais encore qui meurent lorsqu'on les soumet à l'action de ce gaz.

Supposons que la matière organique soit liquide. Les infusoires se développent aussitôt sous l'influence de l'air qui baigne sa surface et de l'oxygène qui y est dissous. Ceux qui se forment dans l'intérieur meurent bientôt, faute d'oxygène; mais ceux qui se produisent à la surface s'y propagent au contraire à l'infini et y provoquent la formation d'une pellicule qui s'épaissit peu à peu, puis tombe au fond du vase pour se reformer, et ainsi de suite. Cette pellicule préserve le liquide du contact de l'oxygène de l'air, et le développement incessant des infusoires absorbe ce gaz au fur et à mesure de sa dissolution; par conséquent, les vibrions, qui se trouvent dans l'intérieur, sont précisément dans les conditions nécessaires à leur développement. Ils se multiplient et ils transforment la matière en produits intermédiaires plus simples, qui sont brûlés alors par les infusoires et ramenés finalement à l'état des composés binaires, *acide carbonique, eau, ammoniaque*, qui sont les produits finaux dans lesquels se résolvent les matières végétales et animales.

Les phénomènes sont les mêmes, s'il s'agit d'un corps solide, et voici comment s'exprime M. Pasteur :

« En ce qui concerne un animal entier abandonné après la mort, soit au contact, soit à l'abri de l'air, toute la surface de son corps est couverte de poussière que l'air charrie, c'est-à-dire de germes d'organismes inférieurs. Son canal intestinal est rempli, non pas seulement de germes, mais de vibrions tout développés. Ces vibrions ont une grande avance sur les

germes de la surface du corps. Ils sont à l'état d'individus adultes, privés d'air, baignés de liquides, en voie de multiplication et de fonctionnement. C'est par eux que commencera la putréfaction du corps, qui n'a été préservée jusque-là que par la vie. »

Si on empêche la putréfaction extérieure, la chair ne conserve pas sa structure et ses qualités, parce que les corps liquides et solides dont elle est formée réagissent les uns sur les autres et donnent naissance à de nouveaux corps ; la chair placée dans ces conditions se faisande, se gangrène, suivant qu'elle est en petite ou en grande quantité.

M. Pasteur se résume ainsi :

« Si les êtres microscopiques disparaissaient de notre globe, la surface de la terre serait encombrée de matière organique inerte et de cadavres de tout genre. Ce sont eux principalement qui donnent à l'oxygène ses propriétés comburantes. Sans eux, la vie deviendrait impossible, parce que l'œuvre de la mort serait incomplète. »

« Après la mort, la vie reparaît sous une forme et avec des propriétés nouvelles. Les germes, partout répandus, des êtres microscopiques commencent leur évolution, et à leur aide, l'oxygène se fixe en masses énormes sur les substances que ces êtres ont envahis, et en opère peu à peu la combustion complète. »

Ainsi la vie complète la mort. Si ces légions d'êtres invisibles n'existaient pas, les corps organisés, que la vie a délaissés, ne se réduiraient en leurs éléments qu'avec une extrême lenteur, la terre serait infectée par les restes des générations qui se succèdent si rapidement à sa surface ; il en résulterait probablement des maladies contagieuses qui décimeraient les végétaux, les animaux et l'homme. En conséquence, ces êtres accomplissent des fonctions de la plus haute importance, et remplissent une mission aussi nécessaire que bienfaisante, car sans eux la vie des animaux et des végétaux cesserait bientôt. Dans quelques circonstances, ces êtres se développent en trop grande abondance et produisent des calamités publiques ; ainsi l'*oïdium*, qui depuis quelques années

a envahi le raisin, le *blanc* qui dévaste les arbres fruitiers, la *rouille* qui s'attache au blé, l'*ergot* au seigle, la matière qui attaque la pomme de terre, la *muscardine* qui détruit les vers à soie, sont de petits êtres qui envahissent ces végétaux et ces animaux. Le charbon, les pustules malignes sont dues à un développement d'animalcules, et il est probable que la peste et le choléra n'ont pas d'autre cause.

CONSERVATION DES MATIÈRES ANIMALES.

L'étude des causes qui amènent la putréfaction putride nous indique, en principe au moins, les moyens par lesquels on peut l'entraver, et par suite conserver les matières animales. Il faut, ou empêcher le développement des germes existants, ou détruire ces germes.

1273. 1° **Arrêt de développement.** — On atteint ce but soit par l'abaissement de la température, soit par la dessiccation.

Abaissement de la température. L'expérience a montré de tout temps que la fermentation ne se déclare pas aux basses températures. On a découvert dans les glaces éternelles de la Sibérie des restes d'animaux dont l'espèce n'existe plus aujourd'hui; leur chair n'avait pas éprouvé d'altération.

On profite de cette propriété pour conserver dans la glace le poisson et les viandes pendant les chaleurs de l'été.

Dessiccation. En Amérique, on coupe la viande en tranches, et on la laisse sécher au soleil; mais la chair devient alors très-dure, et fournit un aliment dont la digestion est difficile et la saveur désagréable.

On a essayé beaucoup de moyens pour conserver la viande par la dessiccation, sans lui faire perdre sa saveur et ses autres propriétés, mais on n'a pas parfaitement réussi. Cependant on obtient un produit qui n'est pas trop mauvais en desséchant des tranches minces de viande à une température de 50° environ dans une étuve, et en ayant soin de les immerger de temps à autre dans de la gelée de viande préalablement chauffée.

La dessiccation réussit bien pour les fruits ; on les laisse en-

tiers (prunes, raisins), ou on les coupe en tranches (pommes); on opère la dessiccation soit au soleil, soit dans des fours.

M. Masson conserve par ce moyen des légumes de toutes sortes, et l'on a constaté que leur arome et leurs autres qualités n'avaient pas subi d'altération notable, même après quatre années d'embarquement. Pour préparer ces conserves, on dessèche les légumes dans une étuve à 35°, puis on les comprime fortement sous des presses hydrauliques de manière à les réduire à un petit volume. Quand on veut les employer, on les met tremper dans l'eau tiède pendant trois quarts d'heure, puis on les fait cuire.

1274. 2° **Destruction des germes.** — On atteint ce but soit par la cuisson et la privation d'air, soit par l'emploi d'agents antiseptiques.

1° *Cuisson et privation d'air.* — La coction seule arrête la putréfaction; mais comme l'air ramène sans cesse de nouveaux germes, la conservation n'est pas durable. Elle le devient lorsqu'on préserve le produit *cuit* du contact de l'air. Beaucoup de moyens ont été proposés; ils sont tous des modifications du procédé d'Appert. Celui-ci ne s'applique pas aux fruits mous et au lait (1255), mais il réussit parfaitement pour les légumes, et surtout pour la viande, qu'on trouve encore bien conservée quinze ans après sa préparation.

On introduit les mets, prêts à être mangés, dans des boîtes en fer-blanc, sur lesquelles on soude un couvercle portant une petite ouverture. On achève de remplir les boîtes avec la sauce du mets, et on soude une pièce sur l'ouverture; puis, les boîtes étant ainsi pleines et hermétiquement fermées, on les maintient, pendant une heure environ, dans un bain d'eau bouillante, ou mieux d'eau salée à 105° ou 106°.

Quelquefois on chauffe les boîtes avant et après la fermeture; la chaleur a pour but de détruire les germes contenus dans la boîte. Les légumes, tels que les haricots, les petits pois se conservent parfaitement dans ces conditions.

2° Par *les substances antiseptiques.* Les jambons, le poisson se conservent parfaitement lorsqu'ils ont été exposés à la fumée pendant un certain temps. Dans ce cas, ce sont les huiles qui

se dégagent dans la combustion du bois (acide phénique, créosote) qui produisent l'effet utile. Ce procédé donne une saveur particulière aux aliments.

Une autre antiseptique très-employé est le sel (chlorure de sodium). Jusqu'à ces dernières années, les viandes salées étaient la nourriture presque exclusive des marins. Le commerce des viandes salées est très-considérable. Les charcutiers mêlent au sel du nitrate de potasse (salpêtre) qui donne à la viande une teinte rouge.

En général, les substances venéneuses sont antiseptiques; tels sont le sublimé corrosif, l'acide arsénieux, l'acide cyanhydrique. Parmi les autres antiseptiques, nous citerons encore le sulfite de soude, le sulfate de zinc, les sels d'alumine, le tannin, les huiles de houille, l'acide phénique, l'alcool, l'éther, etc.

L'alcool s'emploie pour la conservation des fruits; l'acide arsénieux, le sublimé corrosif servent à préserver de l'altération les objets d'histoire naturelle ; l'acétate et les autres sels d'alumine sont la base des procédés Gannal pour l'embaumement et la conservation des corps.

FIN.

APPENDICE.

1275. **Diffusion moléculaire. Substances colloïdes et cristalloïdes. Dialyse.** — Si l'on place dans le fond d'un vase de l'eau contenant en dissolution plusieurs corps et qu'on recouvre ce liquide d'une haute colonne d'eau en ayant soin de la verser avec beaucoup de précaution pour que les liquides se mélangent pas, les substances dissoutes ne tardent pas à se répandre, à se *diffuser* dans toute la masse liquide. M. Graham appelle cette dispersion la *diffusion moléculaire;* très-développée chez les corps cristallisables, tels que le sucre, les sels, etc., elle l'est au contraire à peine dans les corps incristallisables, comme l'alumine, la silice, la gomme, les matières gélatineuses; ce savant désigne les premiers de ces corps par le nom de *cristalloïdes* et les seconds par celui de *colloïdes.*

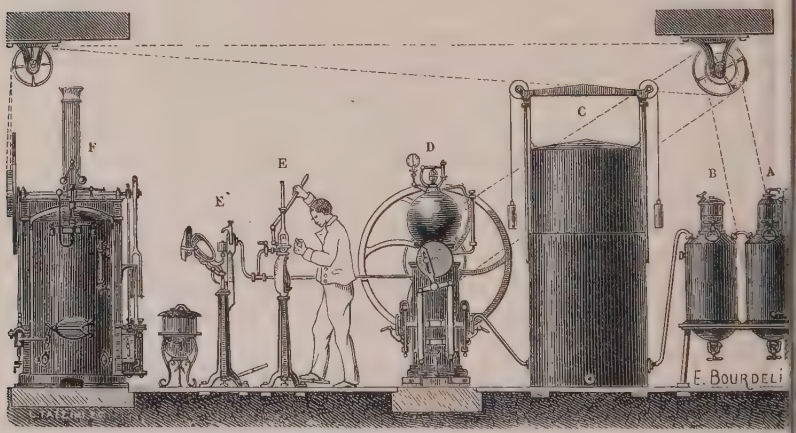
Si l'on place un mélange d'un corps cristalloïde et d'un corps colloïde dans un vase en verre fermé par un diaphragme colloïdal, le premier corps traverse la membrane, le second reste dans le vase. M. Graham emploie pour diaphragme le *parchemin végétal*, substance qu'on prépare très-facilement en plongeant pendant un instant du papier non collé (papier à filtre) dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique et d'une partie d'eau, et en le lavant ensuite dans beaucoup d'eau. Le papier acquiert par ce traitement une très-grande ténacité. M. Guignet emploie simplement pour diaphragme des vases en terre de pipe peu cuite, ceux qui par exemple servent de vases poreux dans les piles. On appelle ces vases munis de diaphragmes des *dialyseurs*, et comme à l'aide de ce procédé on sépare les corps, on appelle ce mode d'analyse *la dialyse.*

Si par exemple on met dans le dialyseur un mélange de teinture de tournesol et d'acide picrique, et qu'on place le dialyseur dans de l'eau, celle-ci se colore rapidement en jaune, tandis que le liquide du dialyseur prend la teinte du tournesol.

Quand on y place une dissolution de silicate alcalin ou une dissolution d'alumine dans du chlorure d'aluminium, l'alcali dans le premier cas, l'acide chlorhydrique dans le second traversent le dialyseur, et il y reste de la silice ou de l'alumine en solution aqueuse concentrée.

On comprend tout le parti qu'on pourra tirer de la dialyse pour séparer les mélasses des sucres, les corps organiques cristallisés, tels que les alcaloïdes organiques des matières gommeuses avec lesquelles ils sont ordinairement mélangés.

1276. Dans le premier volume de cet ouvrage nous avons décrit, page 558, un appareil qui sert à fabriquer l'eau de Seltz. Nous devons le dessin qui accompagne cette description, et que nous reproduisons ici, à l'extrême obligeance de MM. Hermann Lachapelle et Glover, habiles industriels de Paris qui ont fait faire à cette fabrication de très-grands progrès, et cet appareil est celui qui est presque exclusivement employé aujourd'hui dans la fabrication de l'eau de Seltz (*fig.* 369).



(Fig. 369.)

Appareil de MM. Hermann La Chapelle et Glover.

TABLE DES MATIÈRES

DU SECOND VOLUME.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX.

	Pages.
Définition des métaux	1
Propriétés physiques des métaux	1
Tableau résumant ces propriétés	2 et 3
Propriétés chimiques. Oxydation	4
Classification des métaux	8

OXYDES MÉTALLIQUES.

Propriétés physiques	11
» chimiques	12
Classification des oxydes	15
État naturel. Préparation des oxydes	17

SULFURES MÉTALLIQUES.

Propriétés des sulfures	18
Analogies des sulfures et des oxydes	21
Classification des sulfures	21
État naturel. Préparation des sulfures	22

CHLORURES MÉTALLIQUES.

Propriétés des chlorures	23
Classification	26
État naturel. Préparation	26

ALLIAGES.

Définition des alliages	28
Propriétés physiques	29

Pages.
Propriétés chimiques..... 30
Les alliages sont-ils des combinaisons ?..... 30
Liquation..... 31
Fabrication des alliages..... 32
Creuset brasqué..... 33
Principaux alliages..... 33

SELS.

GÉNÉRALITÉS.

Définition des sels..... 35
Propriétés organoleptiques des sels..... 36
» physiques » 36
Action de la chaleur sur les sels..... 38
» l'eau » 38
Eau d'interposition..... 38
» de cristallisation..... 38
» de constitution..... 39
Solubilité des sels..... 40
Sursaturation..... 41
Courbes de solubilité..... 41
Mélanges réfrigérants..... 43
Lois de Berthollet..... 45
Influence de l'affinité..... 47

CARBONATES.

Propriétés physiques..... 51
» chimiques..... 51
Composition. Caractères..... 53
Préparation..... 53

SULFATES.

Propriétés physiques..... 54
» chimiques..... 54
Composition..... 55
Caractères..... 56
Préparation..... 56

AZOTATES.

Propriétés physiques..... 56
» chimiques..... 57
Composition. Caractères génériques..... 59
Préparation..... 59

MÉTAUX ET COMPOSÉS.

MÉTAUX ALCALINS.

	Pages.
Potassium. Sodium. — Historique	60
Propriétés physiques	61
Propriétés chimiques	62
État naturel	63
Préparation de ces métaux	64
Oxydes de ces métaux. — Potasse et soude	66
Potasse et soude à la chaux	67
Potasse et soude à l'alcool	68
Potasses et soudes du commerce. — *Carbonate neutre de potasse*	69
Bicarbonate de potasse	71
Carbonate neutre de soude	72
Cristaux de soude. Sel de soude	74
Bicarbonate de soude	75
Sesquicarbonate de soude	75
Essais alcalimétriques	75
Sulfates de potasse	78
Sulfate neutre de soude	79
Azotate de soude	80
Azotate de potasse. — Sa fabrication	81
Son essai	83
Poudre à tirer. — Théorie	84
Fabrication	86
Essai	89
Chlorate de potasse	89
Chlorure de potasse	80
Chlorure de soude	90
Silicate de potasse	90
Phosphates de soude	91
Borate de soude	91
Sulfures alcalins. — Leur nombre	93
Bains de Barèges	93
Foie de soufre. Sulfure de potasse	93
Chlorure de potassium	94
Chlorure de sodium. — Propriétés	94
Sel gemme. Extraction	95
Sel marin	96
Extraction du sulfate de soude et des sels de potasse de l'eau de la mer	98
Iodure de potassium	99
Caractères des sels de potasse et de soude	100

SELS AMMONIACAUX.

Pages.
Leur fabrication ... 101
Sulfate d'ammoniaque ... 102
Chlorhydrate d'ammoniaque ... 103
Carbonate d'ammoniaque et autres sels ammoniacaux ... 104
Caractères des sels ammoniacaux ... 105

MÉTAUX ALCALINO TERREUX.

Barium, strontium, calcium. — Caractères d'ensemble ... 106
Barium, strontium et oxydes ... 107
Sulfate de baryte ... 109
Caractères des sels de baryte et de strontiane ... 110
Calcium ... 110
Chaux ... 110
Carbonate de chaux ... 112
Sulfate de chaux ... 115
Autres sels de chaux ... 117
Chlorure de chaux ... 118
Essai chlorométrique ... 118
Chlorure de calcium ... 120
Fluorure de calcium ... 121
Caractères des sels de chaux ... 121
Chaux. Mortiers ... 121
Chaux. Mortiers aériens ... 122
Chaux hydrauliques, ciments ... 123
Mortiers hydrauliques ... 125
Ciments Portland ... 126

MÉTAUX TERREUX.

Magnésium et aluminium ...
Magnésium ... 127
Magnésie ... 128
Carbonate de magnésie. Magnésie blanche. Dolomie ... 129
Sulfate de magnésie ... 129
Autres sels de magnésie ... 130
Caractères des sels de magnésie ... 130
Aluminium. — Historique ... 131
Fabrication ... 132
Alumine ... 134
Sulfate d'alumine ... 136
Aluns ... 136
Outremer ... 139

Pages.
Caractères des sels d'alumine..... 139
Argiles..... 139
Verres. — Propriétés..... 140
Analyse. Composition..... 142
Verre français..... 142
Verre de Bohême..... 143
Cristal..... 144
Verre à bouteilles..... 144
Verres colorés, filigranés..... 144
Poteries. — Art céramique. Pâtes. Couvertes. Matières dégraissantes. 145
Poteries demi-vitrifiées. Porcelaine..... 146
Vieux Sèvres..... 149
Décoration de la porcelaine..... 149
Grès..... 149
Poteries poreuses. — Faïences, poteries communes..... 150

MÉTAUX PROPREMENT DITS.

Manganèse. Fer. Chrome. — Manganèse métallique..... 152
Oxydes de manganèse..... 153
Essai de manganèse..... 154
Manganates, permanganates. Caméléon minéral..... 155
Acide permanganique..... 157
Caractères des sels de manganèse..... 158
Chrome métallique..... 158
Sesquioxyde de chrome..... 159
Caractères des sels de sesquioxyde..... 160
Alun de chrome..... 161
Acide chromique..... 161
Chromates..... 162
Caractères des chromates..... 162
Chlorures de chrome..... 163
Fer métallique..... 165
Fer réduit..... 166
Protoxyde, sesquioxyde de fer..... 168
Oxyde salin..... 169
Caractères des sels de fer..... 171
Sulfate, sels de fer..... 172
Carbonate de fer..... 175
Sulfures de fer..... 174
Chlorures de fer..... 175
Cyanures..... 175
Cyanure jaune. Prussiate de potasse..... 177
Prussiate rouge..... 177
Bleu de Prusse..... 178

Pages.
Bleu de France, de Turnbull... 179
Minerais de fer... 179
Préparation mécanique de ces minerais... 180
Principe de l'extraction de la fonte... 181
Méthode catalane... 182
Méthode du haut fourneau. — Théorie... 183
Marche des réactions... 185
Emploi des gaz perdus... 185
Affinage de la fonte. — Procédé comtois... 186
Procédé à la houille. Puddlage... 187
Fabrication de la tôle... 188
» du fil de fer... 189
Aciers. — Acier de forge... 190
» » Bessemer... 190
» » de cémentation... 191
» » Wootz. — Damas... 191
» » fondu... 191
Théorie de la cémentation... 191
Comparaison du fer, de la fonte, de l'acier... 192
Trempe, recuit de l'acier... 193
Fontes, grise, blanche, truitée... 193
Essai de fer, voie sèche, voie humide... 195
Nickel, cobalt et composés. — Caractères de ces métaux... 196
Oxydes, caractères des sels de ces oxydes... 197
Smalt ou bleu d'azur... 197
Speiss... 198
Zinc et composés. — Propriétés de ce métal... 199
Blanc de zinc... 200
Sulfate... 203
Carbonate... 203
Chlorure... 203
Sulfure... 204
Caractères des sels de zinc... 204
Métallurgie du zinc. — Procédé anglais... 204
» » silésien... 205
» » belge... 206
Cadmium... 207
Étain, antimoine, bismuth et composés. — Caractères d'ensemble... 209
Étain. Ses propriétés... 209
Oxydes d'étain... 211
Sulfures d'étain. Or mussif... 213
Chlorures d'étain... 214
Caractères des sels d'étain... 216

Pages
Métallurgie de l'étain ... 216
Antimoine métallique ... 228
Oxyde d'antimoine ... 219
Sulfures ... 221
Chlorures ... 223
Hydrogène antimonié ... 224
Métallurgie de l'antimoine ... 225
Bismuth métallique ... 225
Oxydes de bismuth ... 226
Sous-azotate ou magistère de bismuth ... 227
Blanc de fard ... 227
» perle ... 227
Caractères des sels ... 227
Métallurgie ... 227
Plomb métallique ... 228
Oxydes de plomb ... 239
Massicot, litharge ... 230
Bioxyde ... 232
Minium ... 232
Sels de plomb ... 234
Céruse ... 236
Chromates de plomb ... 239
Sulfure de plomb ... 240
Chlorure, iodure, antimoniate, stannate de plomb ... 241
Caractères des sels de plomb ... 241
Metallurgie du plomb. — Procédé par réaction ... 242
Procédé par réduction ... 243
Essai de galène ... 244
Cuivre et composés. — Cuivre ... 245
Oxydes de cuivre ... 246
Sulfate de cuivre ... 248
Carbonates, arsénite de cuivre vert de Schweinfurt ... 249
Vert de Mittis, de Paul Véronèse ... 251
Sulfures, chlorures de cuivre ... 251
Caractères des sels de cuivre ... 252
Laitons ... 253
Bronzes ... 253
Étamage des épingles ... 255
Analyse des bronzes et des laitons ... 255
Métallurgie du cuivre. — Principes ... 256
Méthode anglaise ... 257
Mercure et composés.
Mercure métallique ... 250
Oxydes de mercure ... 268

Pages.
Oxyde ammonio-mercurique.... 261
Sels de mercure au minimum. — Turbiths, mercure soluble de Hahnemann.... 262
Sels de mercure au maximum. — Turbith minéral.... 263
Sulfure de mercure, cinabre, vermillon.... 263
Sublimé corrosif.... 264
Sel alembroth, chloramidure de mercure, précipité blanc.... 265
Calomel, mercure doux.... 267
Calomel à la vapeur.... 268
Empoisonnements par les composés mercuriels.... 268
Iodures de mercure.... 269
Cyanure de mercure.... 270
Caractères des sels de mercure.... 271
Amalgames.... 271
Étamage des surfaces courbes.... 272
Métallurgie du mercure. — Procédé d'Idria.... 272
Procédé d'Almaden.... 273
Argent et composés.
Argent métallique.... 273
Oxydes d'argent.... 275
Sels d'argent.... 276
Sulfure, chlorure d'argent.... 278
Caractères des sels d'argent.... 279
Alliages d'argent.... 279
Essai des matières d'argent. Coupellation.... 280
Procédé par voie humide.... 283
Argenture du verre.... 285
Métallurgie de l'argent. Procédé de Freyberg.... 286
Procédé américain.... 288
Traitement des plombs argentifères.... 289
Traitement des cuivres argentifères.... 291
Or et composés.
Or métallique.... 292
Oxydes, chlorures d'or.... 293
Pourpre de Cassius.... 294
Alliages d'or. — Pierre de touche. Inquartation.... 295
Essai des alliages ternaires.... 297
Dépôts métalliques. — Galvanoplastie.... 298
Dorure et argenture.... 300
Métallurgie de l'or.... 302
Platine et composés.
Platine métallique.... 303
Composés du platine.... 306
Méthode pour reconnaître l'acide, c'est-à-dire le genre d'un sel.... 309

Pages.
Méthode pour reconnaître la base, c'est-à-dire l'espèce d'un sel..... 311
Tableau synoptique..... 312 313

CHIMIE ORGANIQUE.

Substances organisées, substances organiques..... 315
Généralités sur les corps organiques..... 315
Analyse immédiate..... 319
Analyse élémentaire. — Dosage du carbone et de l'hydrogène..... 321
Dosage de l'azote par le procédé de M. Dumas..... 325
Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque..... 327
Dosage du chlore, du soufre..... 329
Détermination de l'équivalent des substances organiques..... 329

MATIÈRES ALBUMINOÏDES OU PROTÉIQUES.

Caractères d'ensemble..... 332
Albumine..... 333
Fibrine..... 334
Caséine..... 336

CELLULOSE. BOIS.

Cellulose..... 337
Pyroxyle, coton-poudre..... 339
Collodion..... 340
Papier..... 341
Bois..... 342
Altération des bois..... 344
Conservation. —..... 345
Coloration. —..... 346

MATIÈRE AMYLACÉE. DEXTRINE. SUCRE.

Matière amylacée. Amidon, fécule..... 347
Fabrication de la fécule..... 349
» l'amidon..... 350
Dextrine..... 352
Diastase..... 354
Sucres. — Définition..... 355
Glucoses. Glucose ordinaire..... 356
Sucre des fruits acides..... 358
Sucre de lait..... 358
Sucre ordinaire..... 359
Liqueur de Frommherz ou de Barreswil..... 361
Analyse des sucres..... 361

Pages.
Sucre de betteraves..... 362
Sucre de cannes..... 364
Raffinage du sucre..... 365
Substances isomères du sucre..... 365
Sucres surhydrogénés. Mannite..... 366
Fermentations. — Fermentation alcoolique..... 367
Glucosides. — Salicine..... 369
Boissons fermentées. — Vin..... 371
Maladies des vins..... 373
Bière..... 374
Cidre, poiré..... 376
Farine, pain..... 376
Fraudes. Altérations du pain et des farines..... 378

ALCOOLS.

Alcools monoatomiques. — Alcool ordinaire, fabrication..... 380
Eaux-de-vie. Esprits..... 382
Alcool. Alcoométrie..... 382
Emplois de l'alcool..... 383
Propriétés de l'alcool..... 384
Action des acides sur l'alcool. — 1° Hydracides..... 386
2° Oxacides..... 387
Théorie de l'éthyle..... 388
Éther ordinaire. Acide sulfovinique..... 388
Éthers simples. — Chlorure d'éthyle..... 392
Iodure d'éthyle..... 393
Radicaux organométalliques..... 394
Éthers composés. — Caractères généraux..... 395
Acétate d'éthyle..... 396
Acétamide..... 396
Oxalate d'éthyle..... 396
Oxamide. Acide oxamique..... 397
Cyanate d'éthyle..... 397
Aldéhyde..... 398
Autres alcools. — Alcool méthylique..... 401
Chloroforme..... 401
Alcool amylique..... 402
Généralités sur la constitution des alcools..... 403
Théorie des types..... 404
Glycols ou alcools diatomiques. — Glycol ordinaire..... 407
Rôle diatomique de ce corps..... 408
Oxyde d'éthylène..... 410
Alcools triatomiques. — Glycérine..... 410

Pages.
Son rôle triatomique..... 411
Constitution résumée des alcools et de leurs dérivés..... 413

CORPS GRAS.

Constitution des corps gras naturels..... 416
Saponification..... 417
Oléine, acide oléique..... 418
Élaïne, acide élaïque. Stéarine, acide stéarique..... 418
Margarine, acide margarique..... 419
Extraction, épuration des huiles..... 419
Savons. — Savon ordinaire..... 420
Savon blanc, marbré, noir..... 420
Suifs, chandelles..... 421
Bougies stéariques..... 422
Emplâtre simple..... 423
Blanc de baleine..... 424
Cires..... 424
Huile de ricin..... 424
Falsification des huiles..... 425

ACIDES ORGANIQUES.

Acides gras..... 428
Acides dont l'acide oxalique es le type..... 429
Autres classes d'acides..... 430
Acide acétique, monohydraté..... 430
Acétone..... 431
Acide acétique anhydre..... 432
Cacodyle..... 433
Acétates de plomb, extrait de Saturne..... 434
Acétates de cuivre, verdet, vert-de-gris..... 435
Fabrication du vinaigre..... 435
Acide pyroligneux..... 437
Acide formique..... 438
Acide oxalique..... 439
Oxalates d'ammoniaque, oxamide, acide oxamique..... 442
Acide succinique..... 443
Acide malique..... 444
Aspéragine..... 445
Acide tartrique..... 445
Sel de Seignette. Émétiques..... 447
Acide paratartrique ou racémique..... 448
Acides dextro, lévoracémique..... 449
Acide lactique..... 450

Pages.
Acide citrique 451
Tannins 452
Acide gallique, acide pyrogallique, encre 454

ALCALIS ORGANIQUES.

Leurs caractères généraux.

ALCALOÏDES NATURELS.

1° *Alcaloïdes des quinquinas* 455
Quinine 456
Sulfate de quinine 457
Cinchonine 458
Essai du sultate de quinine 459
Essai des quinquinas 460
2° *Alcaloïdes des papavéracées.*
Morphine 462
Codéine 464
Narcotine 465
Préparation de ces alcaloïdes 465
Essai d'opium 466
3° *Alcaloïdes des strychnées.*
Strychnine 467
Brucine 468
Igasurine, curarine 469
4° *Alcaloïdes des colchicacées.*
Vératrine, colchicine, jervine 469
5° *Alcaloïdes des solanées.*
Solanine, atrophine, hyosciamine, daturine, nicotine 470
6° *Alcaloïdes des ombellifères.*
Conine 471

CARBURES D'HYDROGÈNE.

1er groupe, type protocarbure d'hydrogène 472
Bitumes, huiles de pétrole 472
Naphte, glu marine, asphalte, bitume de Judée, huiles de schistes ... 473
2e groupe, type le bicarbure d'hygrogène 474
3e groupe » l'acétylène 474
4e groupe » le méthyle, éthyle 475
5e groupe » l'essence de térébenthine 476
6e groupe » la benzine 476
Nitrobenzine 479
Caoutchouc, gutta-percha 480

ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS.

	Pages.
Historique. Méthode de préparation de M. Zinin	481
Méthode de M. Fownes	482
» Wurtz	483
» Hofmann	485
Considérations sur les alcaloïdes	487
Classification de ces alcaloïdes	490
Bases amidées	491-493
Éthylamine	484-495
Aniline	495
Bases imidées	491-497
Bases nitrilées	492-498
Pipéridine, conine	497
Alcalamides	499
Résumé général des amides, alcalamides et alcaloïdes	501
Acides alcalamidés, bases ammoniées	502
Oxyde de tétréthylammonium	503
Bases polyatomiques	504
Bases phosphorées, arséniées, antimoniées	504
Stibethyle. Arséniéthyle. Triéthylphosphine	505
Recherche des alcalis dans les cas d'empoisonnement	506

HUILES VOLATILES OU ESSENCES.

Considérations générales	512
Préparation des essences	512
Classification	512
Essences hydrocarbonées	514
Essence de térébenthine	515
Essences oxygénées	517
Essence d'amandes amères	517
Acide benzoïque	521
Essence de cannelle	523
Acide cinnamique	523
Hydrure de salicyle	524
Essence de gaultheria	524
Acide salicylique	525
Acide anisique	525
Acide toluique	525
Hydrure d'anisyle	525
Essence d'anis	526
Acide phénique	526
Essence de girofles	527
Camphre des laurinées	528

Pages.
Camphre de Bornéo ... 529
Essences sulfurées ... 530
Essence de moutarde ... 530
Essence d'ail ... 531
Résines ... 531
Colophane, arcanson, brai gras ... 532
Succin et autres résines ... 533
Gommes résines ... 533
Baumes ... 533
Gommes ... 535

MATIÈRES COLORANTES.

Mordants ... 537
Matières colorantes bleues ... 538
Indigo. Indigo blanc, indigotine ... 539
Bleu de Saxe ... 540
Acide anthranilique. Isatine ... 541
Acide picrique ... 541
Matières colorantes vertes ... 542
» jaunes ... 542
Bois jaune. Quercitron. Gaude. Rocou ... 542
Jaune indien. Fustet. Curcuma ... 543
Matières colorantes rouges ... 543
Garance. Alizarine ... 543
Campêche. Hématine ... 544
Bois de Brésil, de Sainte-Marthe, de Fernambouc, de Santal ... 544
Carthame ... 544
Cochenille ... 545
Matières colorantes violettes ... 545
Orseille ... 545
Tournesol ... 545
Orcine ... 546
Matières colorantes noires ... 547
Noix de Galles, sumac, cachou ... 547
Violet d'aniline ... 548
Rouge d'aniline. Fuchsine ... 549
Azaleine. Magenta ... 549
Rosaniline ... 550
Bleu d'aniline ... 550
Vert, noir, grenat d'aniline ... 552

PRINCIPES GÉLATINEUX DES FRUITS.

Pectose. Pectine ... 553
Acides pectique, pectosique. Pectase ... 553

CHIMIE ANIMALE.

Pages.
Salive ... 554
Suc gastrique ... 555
Bile ... 556
Cholestérine ... 556
Taurine ... 558
Acides de la bile ... 558
Fiel ... 560
Suc pancréatique ... 561

SANG.

Serum ... 563
Caillot ... 564
Globules ... 564
Hématocristalline ... 564
Hématosine ... 565
Analyse du sang ... 566

URINE.

Urine normale ... 567
Calculs urinaires ... 571
Urée ... 572
Préparation de l'urée ... 574
Essai de l'urine ... 575
Composition de l'urée ... 577
Urées composées ... 577
Acide urique ... 578
Alloxane ... 579
Murexide ... 580
Acide hippurique ... 580

LAIT.

Composition ... 581
Beurre ... 583
Commerce du lait à Paris ... 585
Falsifications du lait ... 586
Essai du lait
Galactomètre ... 587
Lactodensimètre de Quévenne ... 587
Cremomètre ... 587
Lactoscope de M. Donné ... 588
Lactobutyromètre de M. Marchand ... 588

Pages.
Analyse du lait..... 589
Fromages..... 590

TISSUS ANIMAUX.

Peau..... 591
Gélatine. Colle forte..... 592
Ichtyocolle..... 594
Chondrine. Glycocolle..... 595
Leucine. Alanine..... 595
Substances des nerfs..... 596
Substances des muscles. Créatine..... 597
Créatinine. Sarkosine. Acide inosique..... 598
Matières constituant les os..... 598
Dents. Chitine. Tunicine..... 599
Œuf..... 600
Miel..... 600
Guanô..... 601
Fermentation putride..... 604
Conservation des matières animales..... 604
Diffusion moléculaire. Dialyse. Substances cristalloïdes, colloïdes... 607

FIN.

INDEX.

A.

Abstricht, II, 291.
Abzug, II, 291.
Acerdèse, II, 153.
Acétamide, II, 396-491.
Acétanilide, II, 499.
Acétate neutre de cuivre, II, 435.
— basique de cuivre, II, 435.
— neutre de plomb, II, 434.
Acétates basiques, II, 434.
Acétate d'alumine, II, 434.
— d'ammoniaque, II, 434.
— de chaux, II, 434.
— d'éthyle, II, 396.
— de potasse, II, 434.
— de soude, II, 434.
Acétones, II, 429.
Acétone, II, 431, 434.
Acétonitrile, II, 492.
Acétylène, I, 568; II, 474.
Acides, définition, I, 11.
— anhydres, I, 303.
— monobasiques, I, 69.
— bibasiques, I, 69.
— tribasiques, I, 69.
— hydratés, I, 304.
— alcalamidés, II, 502.
— amidés, II, 442, 595.
— aromatiques, II, 430.
— gras, II, 428.
— pyrogénés, II, 430.
— viniques, II, 387.
Acide acétique monohydraté, II, 430.
— — anhydre, II, 432.
— acétamique, II, 595.
— acétobenzoïque, II, 432.
— aconitique, II, 452.
— adipique, II, 429.
— anisique, II, 525.
— antimonique, II, 220.
— anthranilique, II, 541.
— apoglucique, II, 356.
— arsénieux, I, 470
— arsénique, I, 475.
— aspartique, II, 444.
Acide aurique, II, 293.
— azoteux, I, 228.
— azotique anhydre, I, 206.
— azotique monohydraté, I, 208.
— azotique quadrihydraté, I, 209.
— benzoïque anhydre, II, 522.
— — monohydraté, II, 521.
— bismuthique, II, 226.
— bolétique, II, 444.
— borique, I, 493.
— bromhydrique, I, 400.
— bromique, I, 398.
— butyrique, II, 428.
— campholique, II, 529.
— camphorique inactif, II, 529.
— — neutre, II, 529.
— — lévogyre, II, 529.
— — dextrogyre, II, 529.
— caprique, II, 428.
— caproïque, II, 428.
— caprylique, II, 428.
— carbazotique, II, 541.
— carbonique gazeux, I, 542.
— — liquide, I. 544.
— — solide, I, 544.
— cérotique, II, 429.
— cérébrique, II, 597.
— chloracétique (mono), I, 344; II, 431.
— chloracétique (tri), I, 344; II, 431.
— chloreux, I, 363.
— chlorhydrique, I, 373.
— chlorique, I, 354.
— chlorochromique, II, 164
— chloroazoteux, I, 387.
— chroroxycarbonique, I, 562.
— cholalique, II, 558.
— choléique, II, 558.
— cholique, II, 559.
— chromique, II, 161.
— cinnamique, II, 523.
— citraconique, II, 452.
— citrique, II, 451.
— cuminique, II, 521.

Acide cyanhydrique, I, 606.
— cyanique, I, 602, II, 483.
— cyanurique, II, 398-483.
— dithionique, I, 312.
— élaïque, II, 418.
— éthalique, II, 429.
— eugénique. II, 527.
— euxanthique, II, 543.
— ferrique, II, 170.
— fluorhydrique, I, 408.
— formique, II, 438.
— fumarique, II, 444.
— gallique, II, 454.
— glucique, II, 356.
— gummique, II, 536.
— hippurique, II, 580.
— humique, II, 344.
— hydroferricyanique, II, 177.
— hydroferrocyanique, II, 177.
— hydrofluoborique, I, 502
— hydrofluosilicique, I, 517.
— hyperiodique, I, 398.
— hypoazotique, I, 224.
— hypochloroazotique, I, 387.
— hypochloreux, I, 365.
— hypoclorique, I, 362.
— hypoiodique, I, 398.
— hypophosphoreux, I, 451.
— hyposulfureux, I, 314.
— hyposulfurique, I, 312.
— — bisulfuré, I, 278.
— — monosulfuré, I, 278.
— — trisulfuré, I, 278.
— inosique, II, 598.
— iodhydrique, I, 401.
— iodique, I, 398.
— isotartrique, II, 446.
— itaconique, II, 452.
— lactique anhydre, II, 451.
— — ordinaire, II, 450.
— lécanorique, II, 546.
— maléique, II, 444.
— malique, II, 444.
— manganique, II, 155.
— margarique, II, 419.
— meconique, II, 465.
— mélissique, II, 429.
— métaantimonique, II, 220.
— métatartrique, II, 446.
— mucique, II, 235.
— myristique, II, 429.
— œnanthylique, II, 428.
— oléique, II, 418.
— oléophosphorique, II, 597.
— oxalique, II, 439.
Acide oxamique, II, 397, 442.
— paraphosphorique, I, 441.
— pectique, II, 553.
— pectosique, II. 553.
— pelargonique, II, 429.
— pentathionique, I, 278.
— perbromique, I, 398
— perchlorique, I, 359.
— perchromique, II, 159.
— permanganique, II, 157.
— phénique, II, 526.
— pimélique, II, 429.
— pinique, II. 532.
— phosphatique, I, 450.
— phosphorique anhydre, I, 437.
— — ordinaire, I, 441.
— bihydraté, I, 444.
— — monohydraté, I, 446.
— — trihydraté, I, 441.
— phosphoreux, I, 448.
— picrique, II, 541.
— plombique, II, 232.
— propionamique, II, 595.
— propionique, II, 428.
— prussique, I, 606.
— pyrogallique, II, 454.
— pyroligneux, II, 437.
— pyrophosphorique, I, 444.
— pyrotartrique, II, 446.
— quinique, II, 458.
— racémique, II, 448.
— ricinolique, II, 425.
— salicyleux, II, 524.
— salicylique, II, 525.
sébacique, II, 429.
— silicique, I, 506.
— silvique, II, 532.
— stannique, II, 212.
— stéarique, II, 418.
— subérique, II, 429.
— succinique, II, 443.
— sulfhydrique, I, 316.
— sulfocarbonique, I, 591.
— sulfoindigotique, II, 540.
— sulfovinique, II, 388.
— sulfureux gazeux, I, 279.
— — liquide, I, 280.
— sulfurique anhydre, I, 288.
— — de Nordhausen, I, 290.
— — fumant, I, 290.
— — bihydraté, I 302.
— — monohydraté, I, 303.
— — à 66°, I, 300.
— tannique, II, 452.
— tartrique dextrogyre, II, 445.
— — inactif, II, 449.
— — lévogyre, II, 449.

Acide tartrique neutre, II, 449.
— taurocholique, II, 558.
— térathionique, I, 278.
— toluique, II, 430.
— trithionique, I, 278.
— urique, II, 578.
— valérique, II, 428.
Acier, II, 190.
— Bessemer, II, 190.
— corroyé, II, 191.
— damassé, II, 191.
— de cémentation, II, 191.
— de forge, II, 190.
— fondu, II, 190.
— poule, II, 191.
— trempé, II, 192.
— Wootz, II, 191.
Aciération, II, 191.
Acroléine, II, 413.
Actions chimiques, I, 2.
— de présence, I, 48.
Affinage de la fonte, II, 186.
— des matières d'or et d'argent, II, 302.
Affinité, I, 42.
Agate, I, 506.
Air atmosphérique, I, 164.
Airain, II, 253.
Alanine, II, 595.
Albumine, II, 333.
Albuminoïdes (substances), II, 332.
Alcalamides, II, 499.
Alcalimétrie, II, 75
Alcali volatil, I, 246.
Alcalinité (sens de ce mot), I, 13.
Alcaloïdes. Généralités, II, 455.
— amidés, II, 490; 493
— antimoniés, II, 505.
— arséniés, II, 505.
— artificiels, II, 481.
— imidés, II, 490, 497.
— monoatomiques, II, 490.
— nitrilés, II, 491, 497.
— polyatomiques, II, 504.
phosphorés, II, 505.
— (Recherche des), II, 506.
Alcools en général, II, 380.
— monoatomiques, II, 380.
— diatomiques, II, 407.
— triatomiques, II, 410.
Généralités sur leur constitution, II, 403, 413.
Alcool absolu, II, 382.
— acrylique ou allylique, II, 404.
— amylique, II, 402.
— benzoïque, II, 404, 520.
— caprylique, II, 425.
— cholestérique, II, 557.
Alcool cuminique, II, 404.
— éthalique, II, 424.
— méthylique, II, 401.
Aldéhydes en général, II, 400.
Aldéhyde ammoniaque, II, 399.
— benzoïque, II, 517.
— vinique, II, 398.
Aliments (Assimilation des), II, 561.
— azotés, II, 554.
— féculents, II, 554.
— gras, II, 554.
— minéraux, II, 554.
Alizarine, II, 543.
Alliages en général, II, 28.
Fabrication, II, 32.
Alliages d'aluminium et de cuivre, II, 34.
— antimoine, plomb, II, 34.
— argent et de cuivre, II, 34, 279.
— de bismuth, II, 34.
— des canons, II, 34, 253.
— de cuivre et d'étain, II, 253.
— de zinc, II, 253.
— étain et plomb, II, 241.
— fusible, II, 34.
— de Darcet, II, 34.
— de mercure, II, 271.
— de nickel et zinc, II, 34.
— d'or, II, 294.
Allotropie de l'acide arsénieux, I, 470.
— de l'oxygène, I, 104.
— du bore, I, 489.
— du carbone, I, 522.
— du chlore, I, 341.
— du phosphore, I, 424.
— du silicium, I, 503.
— du soufre, I, 268.
Alloxane, II, 579.
Allumettes, I, 433.
Alquifoux, II, 240.
Altérations du bois, I, 344.
— de la bière, II, 375.
— des farines, II, 378.
— du fromage, II, 591.
— du pain, II, 378.
— du vin, II, 373.
Aluminates II, 135.
Alumine anhydre, II, 134.
— hydratée, II, 135.
Aluminium, II, 131.
Alun anhydre, II, 137.
— calciné, II, 137.
— d'ammoniaque, II, 137.
— de chrome, II, 161.
— de potasse, II, 137.
— de roche, II, 137.
— de Rome, II, 138.

Alunite, II, 138.
Aluns, II, 136.
Amalgames, II, 271.
Amalgame d'ammonium, I, 255.
— d'étain, II, 271.
Améthyste, II, 134.
Amides, II, 395, 397; II, 442, 491.
Amidon, II, 347.
Amidure d'argent, II, 276.
— d'or, II, 294.
Ammoniaque anhydre, I, 263.
— dissoute, I, 264.
— liquide, I, 247.
Ammoniaques composées, II, 483
Ammonium, I, 254.
Amygdaline, II, 518.
Analyse du bronze, II, 255.
— du laiton, II, 255.
— du lait, II, 589.
— de l'urine, II, 575.
— du sang, II, 566.
— des calculs, II, 571.
— sucres, II, 361.
— élémentaire des matières organiques, II, 321.
— immédiate, II, 319.
Anhydrides, I, 303.
— mixtes, II, 432.
Anhydride acétique, II, 432.
— azotique, I, 206.
— hypoazotique, I, 224.
— benzoïque, II, 522.
— lactique, II, 451.
— phosphoreux, I, 448.
— phosphorique, I, 437.
— sulfurique, I, 288.
Anhydrite, II, 115
Aniline, II, 495.
Antiseptiques, II, 605.
Antimoine, II, 218.
Antimoniate de potasse, II, 220.
(biméta), II, 220.
Antozone, I, 155.
Appareil Carré, I, 248.
— de l'Académie, I, 485.
— de Marsh, I, 483.
— de Woulf, I, 231.
Arabine, II, 535.
Arbutine, II, 370.
Arcanson, II, 532.
Argent fulminant, II, 276.
— métallique, II, 273.
Argiles, II, 139.
Aragonite, I, 39; II, 113.
Arsenic, I, 468.
Arséniéthyle, II, 505.
Art céramique, II, 145.
Asparagine, II, 445.
Asphalte, II, 473.
Atomes, I, 26, I, 629.
Atomicité, I, 635.
Aventurine, II, 247.
Axonge, II, 416.
Azotates, Généralités, II, 56.
Azotate d'ammoniaque, II, 104.
— d'argent, II, 276.
— de baryte, II, 107.
— de bismuth, II, 226.
— plomb, II, 234.
— potasse, II, 81.
— protoxyde de mercure, II, 263.
— soude, II, 80.
— sous-oxyde de mercure, II, 262.
Azote, I, 159.
— bore, I, 490.
— potassium, I, 253.
Azur (Bleu d'), II, 197.
Azurite, II, 250.

B.

Bains de teinture, II. 538.
Barille, II, 72.
Barattes, II, 584.
Barium, II, 106.
Baryte, II, 107.
Bases, I, 13.
Bases alcalines, I, 13; II, 66.
— alcalinoterreuses, II, 107.
— ammoniées, II, 502.
— organiques, II, 455.
— phosphorées, II, 504.
— terreuses, II, 128.
Basicité, I, 13.
Bassorine, II, 536.
Bâtiments de graduation, II, 96.
Baumes, II, 533.
Baume de Tolu, II, 533.
— du Pérou, II, 533.
Bauxite, II, 182.
Benjoin, II, 533.
Benzamide, II, 520.
Benzine, II, 476.
Benzone, II, 522.
Benzonitrile, II, 522.
Beurre, II, 583.
Beurre d'antimoine, II, 223.
— zinc, II, 203.
Bicarbonate d'ammoniaque, II, 104.
— de chaux, I, 148.
— de potasse, II, 71.
— de soude, II, 75.
Bichlorure d'étain, II, 215.
— de mercure, II, 264.
— de platine, II, 307.

Bichlorure de soufre, I, 405.
Bichromate de potasse, II, 162.
Bière, II, 374.
— falsifications, II, 375.
Bile, II, 556.
Bi méta antimoniate de potasse, II, 220.
Binitrobenzine, II, 477.
Bioxalate de potasse, II, 441.
Bioxyde d'azote, I, 229.
— de barium, II, 107.
— d'étain, II, 212.
— d'hydrogène, I, 154.
— de manganèse, II, 154.
— de mercure, II, 261.
— de platine, II, 306.
— de plomb, II, 232.
Bismuth, II, 225.
Bisulfate de potasse, II, 79.
— de soude, II, 80.
Bisulfure de calcium, I, 328.
— d'étain, II, 213.
— de fer, II, 174.
— d'hydrogène, I, 328.
— de potassium, II, 93.
— sodium, II, 93.
Bitartrate de potasse, II, 446.
Bitumes, II, 472.
Bitume de Judée, II, 473.
Bixine, II, 542.
Blanc d'argent, II, 236.
— de baleine, II, 424.
— de fard, II, 227.
— de Meudon, II, 114.
— d'œuf, II, 600.
— de perle, II, 227.
— de plomb, II, 236.
— de zinc, II, 201.
— d'Espagne, II, 114.
Blanchiment des tissus animaux, I, 287.
Blanchiment des tissus végétaux, I, 353.
Blanchiment du papier, II, 341.
Blé, II, 350, 376.
Blende, II, 204.
Bleu de France, II, 179.
— de montagne, II, 250.
— de Prusse, II, 178.
— de Saxe, II, 540.
— céleste, II, 249.
— Guimet, II, 139.
— Thenard, II, 198.
Bocardage, II, 180.
Bois, leur altération, II, 344.
— leur coloration, II, 345.
— leur conservation, II, 346.
— de Brésil, II, 544.
Bois de Campêche, II, 544.
— de Fernambouc, II, 544.
— de Sainte-Marthe, II, 544.
— de santal, II, 544.
— de teinture, II, 544.
— jaune, 542.
Borates, I, 495.
Borax, I, 496.
Bore amorphe, I, 489.
— cristallisé, I, 492.
— graphitoïde, I, 491.
Bougie stéarique, II, 422.
Bouillon, II, 598.
Boules de Mars, de Nancy, II, 447.
Brai gras, II, 473.
Brai sec, II, 532.
Brassage, II, 374.
Braunite, II, 153.
Brésiline, II, 544.
Briques, II, 150.
Brome, I, 392.
Bromure d'argent, I, 393; II, 279.
— d'éthylène, I, 579; II, 409.
— phosphore, I, 402.
Bronze, II, 34, 253.
Brucine, II, 468.
Brucite, II, 128.

C.

Cachou, II, 547.
Cadmium, II, 207.
Cœsium, I, 202.
Caillot du sang, II, 564.
Calamine, II, 203.
Calcium, II, 110.
Calculs biliaires, II, 557.
— muraux, II, 571.
— phosphatiques, II, 571.
— urinaires, II, 571.
— leur analyse, II, 571.
— uriques, II, 571.
— xanthiques, II, 572.
Calomel, II, 267.
Caméléon minéral, II, 155.
Campêche, II, 544.
Camphre artificiel liquide, II, 516.
— — solide, II, 515.
— de Bornéo, II, 529.
— des laurinées, II, 528.
— dextrogyre, II, 529.
— lévogyre, II, 529
— racémique, II, 529.
Camphylène, II, 516.
Canne à sucre, II, 364.
Caoutchouc, II, 480.
— vulcanisé, I, 597.

Caramel, II, 360.
Caractères d'imprimerie, I, 34.
Carbonates. — Généralités, II, 51.
Carbonate d'ammoniaque, II, 104.
— de chaux, II, 112.
— de cuivre, II, 250.
— de fer, II, 129.
— de magnésie, II, 129.
— de plomb, II, 235.
— de potasse, II, 69.
— de soude, II, 72.
— de zinc, II, 203.
Carbone, I, 522.
Carbures d'hydrogène, I, 568; II, 472.
Carmin, II, 545.
Carthame, II, 544.
Caséine, II, 336.
Cassitérite, II, 213.
Cassonade, II, 364.
Castine, II, 181.
Cellulose, II, 337.
Cémentation, II, 191.
Cendres bleues artificielles, II, 250.
— — naturelles, II, 250.
Cérasine, II, 535.
Cétine, II, 424.
Chalkosine, II, 251.
Chalumeau à air, I, 198.
— à oxygène, I, 198.
— oxyhydrique, I, 117.
Chambres de plomb, I, 295.
Chandelles, II, 421.
Chanvre, II, 338.
Charbon amorphe, I, 530.
— animal, I, 534.
— cristallisé, I, 523.
— des cornues, I, 529.
— de bois, I, 530.
— platiné, I, 537.
— sulfurique, II, 543.
Chaux, II, 110.
— carbonatée. Spath, II, 113.
— aragonite, II, 113.
— éteinte, II, 111.
— grasse, II, 111.
— hydraulique, II, 123.
— maigre, II, 111.
— sodée, II, 327.
— vive, II, 111.
Cheveux, II, 591.
Chitine, II, 599.
Chloral, II, 386.
Chloramidure de mercure, II, 265.
Chloramidure de phosphore, I, 467.
Chlore gazeux, I, 348.
— liquide, I, 339.
Chlorhydrate d'ammoniaque, II, 102.
Chlorhydrate de chlorure de silicium, I, 515.
Chloroforme, I, 570; II, 401.
Chlorométrie, II, 118.
Chlorosulfure de phosphore, I, 467.
Chloroxyde de phosphore, I, 466.
Chlorures en général, II, 23.
Chlorures désinfectants, I, 368.
Chlorure d'aluminium, II, 132.
Chlorure d'aluminium et de sodium, II, 132.
— d'ammonium, II, 102.
— d'argent, II, 278.
— de bismuth, II, 227.
— de calcium, II, 120.
— de chaux, I, 368.
— d'éthyle, II, 392.
— d'éthylène, I, 579; II, 408.
— de magnésium, II, 130.
— de méthyle, II, 401.
— d'or, II, 293.
— de platine, II, 307.
— de plomb, II, 241.
— de potassium, II, 94.
— de silicium, I, 513.
— de sodium, II, 95.
— de zinc, II, 203.
Cholestérine, II, 556.
Chondrine, II, 595.
Chromate de plomb, II, 163; 239.
— de potasse, II, 163.
Chrome, II, 158.
Chrysocale, II, 253.
Cidre, II, 376.
Ciment romain, II, 123.
Cinabre, II, 263; II, 272.
Cinchonine, II, 458.
Cinnamène, II, 480.
Cire à cacheter, II, 534.
Cires, II, 424.
Clairçage II, 364.
Classification des alcamides, II, 501.
— des alcaloïdes, II, 490.
— des amides, II, 490.
— des acides organiques, II, 428.
— des baumes, II, 533.
— des chlorures, II, 26.
— des essences, II, 512.
— des essences hydrocarbonées, II, 514.
— des essences oxygénées, II, 517.
— des gommes résines, II, 533.
— des métalloïdes, I, 617.
— des métaux, II, 8.
— des oxydes, II, 15.

Classification des résines, II, 532.
— des sulfures, II, 21.
Cobalt, II, 196.
Cobalt gris, II, 198.
Cochenille, II, 545.
Codéine, II, 464.
Cohésion, I, 29.
Coke, I, 533.
Colcothar, II, 169.
Colle forte, II, 592.
— de poisson, II, 594.
Colles matières, II, 592.
Collodion, II, 340.
Colloïdes, II, 607.
Colophane, II, 532.
Colophène, II, 516.
Combustibles, I, 90.
Combustion, I, 90, 186.
Commerce du lait à Paris, II, 585.
Composition d'étain, II, 216.
Conine, II, 471.
Conservation du bois, II, 345.
— du lait, II, 585.
— des matières organiques, II, 604.
Constitution des alcaloïdes, II, 487.
— des alcools, II, 403.
— des glycols, II, 408, 413.
— de la glycérine, II, 410, 413.
Coquilles, II, 599.
Corindon hyalin, II, 134.
— coloré, II, 134.
Corne, II, 591.
Corps dimorphes, I, 39.
— gras, II, 416.
— isomorphes, I, 40.
— monoatomiques, I, 635; II, 414.
— polyatomiques, I, 635; II, 414.
— polymorphes, I, 39.
Couleurs, II, 537.
Coupellation, II, 281, 290.
Couperose blanche, II, 203.
— bleue, II, 248.
— verte, II, 172.
Couverte, II, 145.
Coton, II, 338.
Coton-poudre, II, 339.
Craie, II, 112.
Créatine, II, 597.
Créatinine, II, 598.
Crême, II, 584.
Crême de tartre, II, 446.
— — soluble, II, 448.
Crémomètre, II, 587.
Créosote, II, 527.
Cristal de roche, I, 506.
Cristallisation par dissolution, I, 32.
Cristallisation par fusion, I, 31.
— par sublimation, I, 31.
Cristalloïdes, II, 607.
Crocus, II, 221.
Crown-glass, II, 144.
Cryolithe, II, 133.
Cubilot, II, 194.
Cuir, II, 454.
Cuivrage, II, 302.
Cuivre métallique, II, 245.
— gris, II, 256.
— pyriteux, II, 251.
— rosette, II, 258.
Curcuma, I, 13; II, 543.
Cuve d'indigo, II, 540.
Cyanate d'éthyle, II, 397.
— de potasse, II, 575.
Cyanoferrures, II, 175.
Cyanoferrure de potassium, II, 177.
Cyanogène, I, 598.
Cyanure d'éthyle, II, 428.
— de mercure, II, 270.
— de potassium, II, 177.
Cystine, II, 572.

D.

Daguerréotype, II, 279.
Débourbage, II, 180.
Décoloration du verre, II, 144.
Décrépitation, II, 38.
Défécation, II, 363.
Densités de vapeur, I, 271, 572, 632; II, 330
Dents, II, 599.
Derme, II, 591.
Désinfection, I, 353.
Détermination des formules, I, 93; II, 329.
Deutochlorure de mercure, II, 264.
Deutoiodure de mercure, II, 270.
Deutoxyde d'azote, I, 229.
Dextrine, II, 352.
Dialyse, II, 607.
Diamant, I, 523.
Diamides, II, 501.
Diamines, II, 504.
Diaspore, II, 135.
Diastase, II, 354.
Diffusion, II, 607.
Dimorphisme, I, 39.
Dissolution des gaz, I, 28.
— des solides, I, 32.
Distillation, I, 151.
Distillerie, II, 380.
Dolomie, II, 129.
Dorure au mercure, II, 298.

Dorure galvanique, II, 300.
Dosage de l'alcool, II, 382.
— du chlore, II, 329.
— du soufre, I, 593; II, 329.
— des sucres, II, 361.
Dulcine, II, 366.

E.

Écailles, II, 599.
Eau à l'état de vapeur, I, 143.
— — liquide, I, 142.
— — solide, I, 140.
— — sphéroïdal, I, 143.
— son analyse, 128.
— blanche, II, 434.
— céleste, II, 249.
— de baryte, II, 107.
— de chaux, II, 111.
— de constitution, I, 442; II, 39.
— de cristallisation, I, 442; II, 38.
— de Javel, I, 368.
— de Labarraque, I, 368.
— de mer, II, 96.
— de-vie, II, 384.
— distillée, I, 150.
— oxygénée, I, 155.
— régale, I, 387.
Eaux mères des soudes de varech, I, 389.
— des salines, I, 388.
— potables, I, 148.
— séléniteuses, I, 148.
— sures, II, 350.
Efflorescences, I, 145.
Égalités chimiques, I, 23.
Éléoptène, II, 512.
Émail, II, 144; 150.
Embaumements, II, 606.
Émeri, II, 134.
Émétiques, II, 447.
Émétique ordinaire, II, 447.
Emplâtre simple, II, 420, 423.
Empois, II, 348.
Émulsine, II, 518.
Encre, II, 454.
Encres sympathiques, II, 197.
Épiderme, II, 591.
Éponge de platine, II, 305.
Épuration des eaux, I, 150.
— huiles, II, 419.
Equivalents en général, I, 58.
Erbue, II, 181.
Esculine, II, 370.
Esprit de bois, II, 401.
— Mindérérus, II, 434.
— vin, II, 382.
Essai alcalimétrique, II, 75.
— acidimétrique, II, 155.
— chlorométrique, II, 118.
— d'opium, II, 466.
— du vinaigre, II, 438.
Essai des alliages d'argent, II, 280.
— de cuivre, II, 255.
— d'or, II, 295.
— de fer, II, 195.
— de galène, II, 244.
— de manganèse, II, 154.
— de nitre, II, 83.
— des vins, II, 383.
— du lait, II, 587.
— sulfhydrométrique, I, 321.
— du sulfate de quinine, II, 459.
— des quinquinas, II, 460.
Essences, II, 511.
Essence d'ail, II, 531.
— d'amande amère, II, 517.
— d'anis, II, 526.
— de girofle, II, 527.
— de gaultheria, II, 524.
— de mirbane, II, 479.
— de moutarde, II, 530.
— de Spiræa ulmaria, II, 524.
— de terebenthine, II, 515.
— de thym, II, 527.
— de Wintergreen, II, 524.
Essences acides, II, 527.
— aldéhydes, II, 517.
— alcooliques, II, 526.
— hydrocarbonées, II, 514.
— oxygénées, II, 517.
— sulfurées, II, 530.
Étain métallique, II, 209.
Étamage des métaux, II, 211.
— épingles, II, 255.
État colloïdal, II, 607.
— naissant, I, 49.
— sphéroïdal, I, 143.
Éthal, II, 424.
Éther acétique, II, 396.
— amylacétique, II, 403.
— amylvalérique, II, 403.
— butyrique, II, 398.
— chlorhydrique, II, 392.
— cyanique, II, 397.
— iodhydrique, II, 393.
— méthylacétique, II, 401.
— méthylchlorhydrique, II, 401.
— oxalique, II, 396.
— oxamique, II, 397.
— simple, II, 388.
— simple de la glycérine, II, 411.
— sulfhydrique, II, 393.
Ethers composés, II, 387, 395.
— mixtes, II, 391.

Éthers haloïdes, II, 386, 392.
— cyanhydriques, II, 428.
Éthylamine, II, 484, 495.
Éthyle, II, 387.
Eucalyne, II, 359.
Eudiomètre à eau, I, 131.
— à mercure, I, 132.
— de Mitscherlich, I, 133.
— de Volta, I, 131.
Extraction des huiles, II, 419.
Extrait de Mars, II, 447.
— de Saturne, II, 434.

F.

Fabrication de la céruse, II, 236.
— des bougies, II, 422.
— du blanc de zinc, II, 201
— — de plomb, II, 236.
— de l'eau de Seltz, I, 558; II, 608.
— du beurre, II, 583.
— du charbon, I, 530.
— du coton-poudre, II, 339.
— du fromage, II, 590.
— du gaz de l'éclairage, II, 585.
— du noir animal, II, 534.
— du papier, II, 341.
— du phosphore, I, 425, 429.
— des savons, II, 420.
— du sulfure de carbone, I, 595.
Faculté catalytique, I, 48.
Faïences, II, 150.
Farine, II, 376.
Falsification des farines, II, 378.
— des huiles, II, 425.
— du lait, II, 586.
— du vin, II, 374.
Fécule, II, 347.
Feldspath, I, 511; II, 63.
Fer aciéreux, II, 190.
— en grains, II, 180.
— blanc, II, 211.
— chromé, II, 158.
— étamé, II, 211.
— galvanisé, II, 8; 199.
— oligiste, II, 168.
— pur, II, 166.
— pyrophorique, II, 167.
— spathique, II, 179.
— réduit, II, 167.
— spéculaire, II, 168.
— sulfuré, II, 174.
— zinqué, II, 8.
Fermentations, II, 367.
Fermentation acétique, II, 437.
— alcoolique, II, 367.
— butyrique, II, 369.
— lactique, II, 450.
— putride, II, 601.
Ferments, II, 369.
Ferricyanure de potassium, II, 177.
Ferricyanogène, II, 176.
Ferricyanure de fer, II, 179.
Ferrocyanogène, II, 176.
Ferrocyanure de potassium, II, 177.
Feu grisou, I, 574.
Fibrine des muscles, II, 335.
— du sang, II, 334.
Fiel de bœuf, II, 560.
Fil de fer, II, 189.
Fine-metal, II, 188.
Flamme, I, 194.
Fleurs argentines d'antimoine, II, 220.
— de soufre, I, 277.
Flint-glass, II, 144.
Fluor, I, 409.
Fluorure d'aluminum, II, 17.
— de bore, I, 501.
— de calcium, II, 121.
— de silicium, I, 516.
Flux blanc, II, 71.
— noir, II, 70.
Fontes, II, 193.
Foie d'antimoine, II, 221.
— de soufre, II, 93.
Force catalytique, I, 48.
— d'affinité, I, 26.
— de cohésion, I, 29.
— de dissolution, I, 27.
Forge catalane, II, 182.
Four à chaux, II, 121.
— à plâtre, II, 117.
— à porcelaine, II, 148.
— à puddler, II, 186.
— à verrerie, II, 142.
Fourneau de coupelle, II, 281.
— (Haut), II, 183.
Fours à réverbère, II, 187.
— à cuve, II, 183 et 187.
Fromages, II, 590.
Fuchsine, II, 549.
Fulmi-coton, II, 339.
Fusion aqueuse, II, 38.
— ignée, II, 38.
— (cristallisation par), I, 31.
Fustet, II, 543.

G.

Galactomètre, II, 587.
Galactose, II, 358.

Galène, II, 240, 244.
Galvanoplastie, II, 298.
Garancine, II, 543.
Garance, II, 543.
Gaude, II, 542.
Gaz (Solution des), I, 28.
Gazomètre, I, 102.
Gélatine, II, 592.
Généralités sur les alliages, II, 28.
— sur les bois, II, 342.
— sur les chlorures, II, 23
— sur les éthers, II, 386, 395.
— sur les métaux, II, 1.
— sur les sels, II, 35.
— sur les sulfures, II, 18.
Geysers, I, 506.
Giobertite, II, 129.
Glace, I, 140.
Glaces, II, 143.
Glaçure, II, 145.
Globules du sang, II, 563, 564, 566.
— du lait, II, 582.
Globuline, II, 564.
Glu marine, II, 473.
Glucose, II, 356.
Glucosides, II, 369.
Gluten, II, 350, 376.
Glycérine, II, 410.
Glycocolle, II, 595.
Glycols, II, 407, 410.
Glycol, II, 407.
Gomme adragante, II, 536.
— arabique, II, 535.
— du pays, II, 535.
Gommes en général, II, 535.
Gommes-résines, II, 533.
Graisses, II, 416.
Graphite, I, 528.
Grès, I, 506.
Grotte du chien, I, 544.
Guanô, II, 601.
Gummate de chaux, II, 536.
Gutta-percha, II, 480.
Gypse, II, 115.

H.

Halogènes (corps), I, 18.
Haloïdes (sels), I, 18.
Hausmanite, II, 153.
Haut fourneau, II, 183.
Harmonica chimique, I, 115.
Hélicine, II, 370.
Hématéine, II, 544.
Hématine, II, 544.
Hématile rouge, II, 168.
— brune, II, 169.
Hématocristalline, II, 565.
Hématosine, II, 565.
Hématoxyline, II, 544.
Homologues (corps), II, 400.
Huile d'olive, II, 419.
— de pomme de terre, II, 402.
— de ricin, II, 424.
— des Hollandais, I, 579.
Huiles grasses, II, 419.
— essentielles, II, 511.
Huiles siccatives, II, 416.
Humus, II, 344.
Hydrate de chlore, I, 339.
— de phényle, II, 526.
— d'essence de térébenthine, II, 515.
Hydrobenzamide, II, 521.
Hydrophane, I, 506.
Hydrogène antimonié, I, 485; II, 224.
— arsénié, I, 479.
— bicarboné, I, 578; II, 474.
— bisulfuré, I, 328.
— phosphoré gazeux, I, 457.
— — liquide, I, 453.
— — solide, I, 455.
— — spontanément inflammable, I, 460.
— protocarboné, I, 569; II, 472.
— sulfuré, I, 316.
Hydrure d'acétyle, II, 398, 431, 519.
— d'anisyle, II, 525.
— d'arsenic, I, 479.
— de benzoïle, II, 519.
— de phényle, II, 476.
— de salicyle, II, 524.
Hypoazotide, I, 224.
Hypochlorite de chaux, I, 368; II, 118.
— de potasse, I, 368; II, 90.
— de soude, I, 368; II, 90.
Hyposulfite de soude, I, 315.

I.

Ichthyocolle, II, 594.
Igasurine, II, 469.
Imides, II, 491.
Indigo, II, 538.
— blanc, II, 539.
Indigotine, II, 539.
Inuline, II, 352.
Inosine, II, 359.
Inuline, II, 352.
Iode, I, 394.
Iodure d'amidon, I, 395; II, 348.
— d'argent, I, 396; II, 279.

Iodure d'azote, I, 408.
— d'éthyle, II, 393.
— d'éthylène, II, 411.
— de potassium, II, 99.
— tétréthylammonium, II, 503.
Isatine, II, 541.
Isomères (corps), I, 80.
Isomorphisme, I, 40.

J.

Jaune d'aniline, II, 552.
— de Cassel, II, 241.
— de chrome, II, 239.
— d'œuf, II, 600.
— de Paris, II, 241.
— de Turner, II, 241.
— de Vérone, II, 241.
— indien, II, 543.
Jaune (Bois), II, 542.

K.

Kaolin, II, 146.
Kermès, II, 545.
— minéral, II, 221.
Kirsch, II, 384.
Kupfernickel, II, 197.

L.

Lactate de fer, II, 451.
Lactine, II, 358.
Lactobutyromètre, II, 588.
Lactodensimètre, II, 587.
Lactoscope, II, 588.
Lactôse, II, 358.
Lagoni, I, 498.
Laine, II, 538.
Lait, II, 581.
Lait de chaux, II, 111.
Laitier, II, 186.
Laiton, II, 253.
Laminoirs, II, 189.
Lampe de sûreté, I, 577.
— philosophique, I, 115.
Lana philosophica, II, 200.
Lapis lazuli, II, 139.
Laques, II, 135; II, 537.
Larmes bataviques, II, 141.
Légumine, I, 149.
Léiocomme, II, 353.
Lessive des savonniers, II, 69, 420.
Leucine, II, 595.
Levain, II, 377.
Levulose, II, 358.
Levûre de bière, II, 368.
Lichenine, II, 352.
Ligneux, II, 342.
Limonite, II, 169.
Liquation, II, 31; II, 291.
Liqueur fumante de Cadet, II, 433.
— de Libavius, II, 215.
— de Frommherz, II, 361.
— des cailloux, I, 508.
— des Hollandais, I, 579; II, 408.
Litharge, II, 230.
Lithium, I, 200; II, 105.
Lokao, II, 542.
Lois de Berthollet, I, 44; II, 45.
— Gay-Lussac, I, 75.
— de Richter, I, 62.
— de Wenzel, I, 64.
— de Berzelius, I, 66.
Loi des acides pyrogénés, II, 430.
— des équivalents, I, 58.
— des proportions définies, I, 52.
— multiples, I, 53.
— des nombres proportionnels, I, 55.
— de la composition des sels, I, 66.
Lutéoline, II, 542.

M.

Magnésie blanche, II, 129.
— caustique, II, 128.
Magnésium, II, 126.
Maillechort, II, 34.
Malachite, II, 250.
Malt, II, 374.
Manganates, II, 155.
Manganèse, II, 152.
Manne, II, 366.
Manne d'Australie, II, 359.
Mannite, II, 366.
Marais salants, II, 97.
Margarine, II, 419.
Marbre, II, 114.
Masselotte, II, 255.
Massicot, II, 230.
Mastic, II, 532.
Matière incrustante, II, 337.
Matières colorantes, II, 537.
Matières colorantes de l'aniline, II, 547.
Mattes, II, 257; 243.
Matte blanche, II, 257.
— bronze, II, 257.
Mazéage, II, 187.
Mélanges réfrigérants, II, 43.
Mélasse, II, 364.

Mélézitose, II, 365.
Mélitose, II, 365.
Mercaptan, II, 393.
Mercure, II, 259.
— doux, II, 267.
— soluble d'Hahnemann, II, 262.
Métamères (Corps), I, 82.
Métallurgie de l'aluminium, II, 132.
— de l'antimoine, II, 225.
— de l'argent, II, 286, 289, 291.
— de l'étain, II, 216.
— de l'or, II, 302.
— du bismuth, II, 227.
— du fer, II, 179.
— du cuivre, II, 256.
— du mercure, II, 272.
— du platine, II, 307.
— du plomb, II, 242.
— du zinc, II, 204.
Méthode américaine (argent), II, 288.
— anglaise (cuivre), II, 257.
— catalane, II, 182.
— des hauts fourneaux, II, 183.
— par réaction (plomb), II, 242.
— par réduction (plomb), II, 243.
— de Freyberg (argent), II, 286.
— de M. Fownes (alcaloïdes), II, 482.
— de M. Hofmann (id.), II, 485.
— de M. Wurtz (id.), II, 483.
— de M. Zinin (id.), II, 481.
Miel, II, 600.
Minium, II, 232.
Mispickel, I, 469.
Moiré métallique, II, 210.
Molécules, I, 26.
Monosulfure de potassium, II, 93.
— de sodium, II, 93.
Mordants, II, 537.
Morin, II, 542.
Morphine, II, 462.
Mortiers, II, 122.
— aériens, II, 122.
— hydrauliques, II, 123.
Mousse de platine, II, 305.
Murexide, II, 580.
Musculine, II, 335.
Myricine, II, 424.
Myronate de potasse, II, 530.
Myrosine, II, 530.

N.

Naphtaline, II, 480.
Narcotine, II, 465.
Naphte, II, 473.
Natron, II, 75.
Neutralité, I, 66.
Nickel, II, 196.
Nicotine, II, 470.
Nihil album, II, 200.
Nitre, II, 81.
Nitriles, II, 492.
Nitrite d'argent, I, 229.
— de potasse, I, 228.
Nitrification, I, 218.
Nitriles, II, 492.
Nitrobenzine, II, 479.
Noir de fumée, I, 532.
— de platine, II, 305.
Noix de galle, II, 452.
Nombres proportionnels, I, 55.
Nomenclature des acides, I, 11.
— des alliages, I, 20.
— des bases, I, 13.
— des corps simples, I, 7.
— des composés métalliques, I, 20.
— des composés non oxygénés, I, 17.
— des hydracides, I, 19.
— des sels, I, 15.
— dualistique, I, 23; 304.
— symbolique, I, 21.
— unitaire, I, 23; 304; II, 404.

O.

Ocres, II, 169.
Œuf, II, 600.
Oléine, II, 418.
Oléomètre, II, 425.
Opale, I, 506.
Opium, II, 462.
Or, II, 292.
— mussif, II, 213.
— potable, II, 294.
Orcanette, II, 545.
Orcéine, II, 547.
Orcine, II, 370, 546.
Orseille, II, 545.
Os, II, 598.
Osséine, II, 598.
Outremer, II, 139.
Oxalates d'ammoniaque, II, 442.
— de potasse, II, 441.
Oxamide, II, 396; II, 442.
Oxychlorure de zinc, II, 203.
Oxydation, I, 90; II, 4.
Oxyde ammoniomercurique, II, 261.
Oxydes d'aluminium, II, 134.

Oxydes d'antimoine, II, 219.
— d'argent, II, 275.
— d'azote, I, 229.
— de barium, II, 107.
— de calcium, II, 110.
Oxyde de carbone, I, 560.
Oxydes de chrome, I, 159.
— de cobalt, II, 197.
— de cuivre, II, 246.
— d'étain, II, 211.
— de fer, II, 169.
Oxyde d'éthyle, II, 388.
— d'éthylène, II, 410.
Oxydes de magnésium, II, 128.
— de manganèse, II, 153.
— de mercure, II, 260.
— de nickel, II, 197.
— d'or, II, 293.
— de platine, II, 306.
— de plomb, II, 229.
— de potassium, II, 66.
— de sodium, II, 66.
— de strontium, II, 107.
— de tétréthylammonium, II, 503.
— de zinc, II, 200.
Oxyde des battitures, II, 169,
— magnétique, II, 169.
— puce de plomb, II, 232.
— rouge de manganèse, II, 153.
Oxydes acides, II, 16.
— basiques, II, 15.
— indifférents, II, 16.
— métalliques, II, 11.
— salins, II, 16.
— singuliers, II, 16.
Oxygène ordinaire, I, 85.
— ozoné, I, 104.
Oxychlorure de phosphore, I, 466.
Oxysulfures d'antimoine, II, 221.
— de cuivre, II, 256.
Ozone, I, 104.

P.

Pain fraudé avec la fécule, II, 378.
— avec les féveroles, II, 378.
— avec les vesces, II, 378.
— par le sulfate de cuivre, II, 378.
— avec la graine de légumineuses, II, 378.
— du riz ou du maïs, II, 379.
Pancréatine, II, 561.
Panification, II, 377.
Papier à la forme ou à la main, II, 341.
— à la mécanique, II, 341.
Papier végétal, II, 342.
— de verre, II, 134.
Paracyanogène, I, 605.
Pâtes céramiques, II, 145.
Patouillet, II, 180.
Patine, II, 6.
Peau, II, 592.
Pectase, II, 553.
Pectine, II, 553.
Pectose, II, 553.
Polysulfure de sodium, II, 93.
— de potassium, II, 93.
Pepsine, II, 555.
Perchlorate de potasse, I, 360.
Perchlorure d'antimoine, II, 224.
— de phosphore, I, 465.
Permanganate de potasse, II, 155.
Peroxyde de potassium, II, 66.
Persulfure d'antimoine, II, 221.
Pétrole, II, 472.
— d'Amérique, II, 473.
Phaséomannite, II, 366.
Phénol, II, 526.
— trinitrique, II, 527, 541.
Phénomènes chimiques, I, 1.
Phénylamine, II, 487.
Phlogistique, I, 187.
Phlorizine, II, 370.
Phosgène, I, 562.
Phosphate acide d'ammoniaque, II, 104.
— — de chaux, I, 429.
— ammoniaco-magnésien, II, 130.
— basique de chaux, I, 429.
— de chaux, II, 117.
— de cobalt, II, 198.
— de soude, I, 441.
Phosphore, I, 419.
— amorphe, I, 424.
Phycite, II, 366.
Pierre à cautère, II, 69.
— à plâtre, II, 215.
— de touche, II, 295.
— infernale, II, 276.
Pinite, II, 366.
Platine, II, 303.
Plâtre, II, 117.
— aluné, II, 117.
— silicaté, II, 117.
Plomb, II, 228.
— corné, II, 241.
— rouge, II, 158.
Plombagine, I, 528.
Plumes, II, 591.
Poils, II, 591.
Poiré, II, 376.
Polarisation, II, 353.

Polyamines, II, 504.
Polymères (corps), I, 83.
Polymorphisme, I, 39.
Polysulfures, II, 21.
Pomme de terre, II, 349.
Pompholix, II, 200.
Populine, II, 370.
Porcelaine, II, 146
— de Réaumur, II, 140.
— opaque, II, 150.
Potasse à la chaux, II, 66.
— à l'alcool, II, 68.
— caustique, II, 66.
— naturelle, II, 69.
Potassium, II, 60.
Potée d'étain, II, 241.
Poteries, II, 145.
Poudre à canon, II, 84.
— d'Algaroth, II, 223.
Pourpre de Cassius, II, 294.
Pouvoir absorbant du charbon, I, 535.
— décolorant — I, 539.
— désinfectant — I, 538.
Pouzzolane, II, 124.
Précipité *per se*, I, 85.
— blanc, II, 265 ; II, 268.
— rouge, II, 261.
Préparation mécanique des minerais, II, 180 ; II, 216.
Principe amylacé, II, 347.
— doux des huiles, II, 410.
Principes de la teinture, II, 537.
— protéiques, II, 332.
Procédés de dessiccation, II, 604.
Procédé comtois, II, 186.
Proportions définies, I, 52.
— multiples, I, 53.
Propriétés organoleptiques, I, 5.
Propylène, II, 412.
Propylène iodé, II, 531.
Protéine, II, 332.
Protochlorure d'antimoine, II, 223.
— de chrome, II, 163.
— de cuivre, II, 252.
— d'étain, II, 214.
— de fer, II, 175.
— de mercure, II, 264.
— d'or, II, 293.
— de platine, II, 306.
— de phosphore, I, 463
— de soufre, I, 405.
Protoiodure de mercure, II, 269.
Protosulfate de fer, II, 172.
Puddlage, II, 187.
Putréfaction, II, 601.
Pyroxyle, II, 340.
Pyrolusite, II, 153.
Pyrite de cuivre, II, 251.
Pyrite de fer, II, 174.
— magnétique, II. 174.

Q.

Quercite, II, 366.
Quercitron, II, 542.
Quinoïdine, II, 458.
Quinine, II, 456.
Quinoléine, II, 457.
Quinquinas, II, 457.
Quinquina (Essai de), II, 460.

R.

Radical, I, 599 et II, 404.
Réactif de Barreswil, II, 361.
— Fehling, II, 361.
— Frommherz, II, 361.
Recherche de l'arsenic, I, 482.
— de l'antimoine, I, 485.
— des alcaloïdes, II, 506.
Recuit, II, 141, 192.
Récipient florentin, II, 513.
Régent (diamant), I, 527.
Régule d'antimoine, II, 225.
Réserves, II, 302 ; 538.
Résines, II, 531.
Respiration, I, 89.
Rhum, II, 384.
Rochage, II, 274.
Rocou, II, 542.
Rongeants, II, 215 ; II, 538
Rosaniline, II, 550.
Rouge d'Angleterre, II, 169.
Rubidium, I, 202.
Rubis, II, 134.

S.

Sable, I, 506.
Saccharate de chaux, II, 360.
Saccharides, II, 357.
Saccharimètre, II, 353, 362.
Sagou, II, 352.
Salep, II, 352.
Salicine, II, 370.
Saligénine, II, 371.
Salin, II, 70.
Salive, II, 554.
Salpêtre, II, 81.
Sang, II, 562.
— son analyse, II, 566.
Sanguine, II, 168.
Santaline, II, 544.

Saponification, II, 417.
Saphyr, II, 134.
Sarkosine, II, 598.
Saturation, I, 66.
Savon blanc, II, 421.
— de résine, II, 532.
— marbré, II, 421.
— mou, II, 420.
— noir, II, 421.
— des verriers, II, 143.
Savons, II, 420.
Schistes alumineux, II, 138.
— bitumineux, II, 473.
Schlot, II, 96.
Scories, II, 186.
Sel acide, I, 16.
— Alembroth, II, 265.
— ammoniac, II, 102.
— admirable, II, 79.
— basique, I, 16.
— d'étain, II, 214.
— de nitre, II, 81.
— de Sedlitz, II, 129.
— de seignette, II, 447.
— d'oseille, II, 440.
— gemme, II, 95.
— marin, II, 97.
— volatil d'Angleterre, II, 104.
Sels ammoniacaux, II, 101.
— haloïdes, I, 18.
Série des acides gras, II, 428.
— — biatomiques, II, 429.
— thionique, I, 278.
Sérum du sang, II, 563.
Sesquicarbonate d'ammoniaque, II, 104.
— de soude, II, 75.
chlorure de chrome, II, 163.
— de fer, II, 175.
— d'or, II, 294.
Sesquioxyde d'aluminium, II, 134,
— de chrome, II, 159.
— de fer, II, 168.
— de manganèse, II, 153.
— d'or, II, 293.
Silicate de potasse, II, 90.
Siliciure de magnésium, I, 520.
— d'hydrogène, I, 519.
Silicium amorphe, I, 503.
— cristallisé, I, 504.
— graphitoïde, I, 504.
Similor, II, 253.
Sinnamine, II, 531.
Sinapoline, II, 531.
Sirops, II, 363.
Sirop de fécule, II, 357.
Smalt, II, 197.
Sodium, II, 60.
Soie, II, 538.
Son, II, 350.
Sophistification des farines, II, 378.
— des vins, II, 373.
Sorbine, II, 359.
Soude à la chaux, II, 67.
— à l'alcool, II, 68.
— du commerce, II, 69.
Soudure des ferblantiers, II, 34.
— des plombiers, II, 34.
Soufre I, 267.
— amorphe, I, 269.
— en canons, I, 277.
— en fleur, I, 277.
— insoluble, I, 269.
— mou, I. 269.
— octaédrique, I, 268.
— prismatique, I, 268.
— doré d'antimoine, II, 222.
— (dosage du), I, 592.
Sources salées, II, 96.
Spath d'Irlande, I, 39; II, 113.
Speiss, II, 198.
Sperkise, II, 174.
Spermaceti, II, 424.
Spinelles, II, 135.
Stalactites, II, 112.
Stalagmites, II, 112.
Stéarine, II, 418.
Stéaropiène, II, 512.
Stibtriéthyle, II, 505.
Stilbine, II, 221.
Strass, II, 144.
Strontiane, II, 107.
Strontium, II, 106.
Strychnine, II, 467.
Stuc, II, 117.
Sublimation (cristallisation par), I, 31.
Sublimé corrosif, II, 264.
— doux, II, 267.
Substance cérébrale, II, 596.
— des nerfs, II, 597.
— musculaire, II, 597.
Substances colorantes, II, 537.
— organiques, II, 315.
— organisées, II, 315.
Succin, II, 443.
Suc gastrique, II, 555.
— pancréatique, II, 561.
Sucrate de chaux, II, 360.
Sucre candi, II, 359.
— de betterave, II, 362.
— de canne, II, 364.
— de fécule, II, 356.
— de fruit, II, 358.
— de gélatine, II, 595.
— de lait, II, 358.

Sucre d'orge, II, 359.
— incristallisable, II, 358.
— interverti, II, 360, 361.
Suif, II, 421.
Suint, II, 538.
Sulfate d'ammoniaque, II, 102.
— alumine, II, 136.
— de baryte, II, 109.
— de chaux, II, 115.
— de cuivre, II, 248.
— — ammoniacal, II, 249.
— de fer, II, 172.
— d'indigo, II, 540.
— de magnésie, II, 129.
— de morphine, II, 463.
— de plomb, II, 235.
— de quinine, II, 457.
— de zinc, II, 203.
— de potasse, II, 78.
— de soude, II, 79.
Sulfhydrate d'ammoniaque, II, 104.
— de sulfure d'éthyle, II, 393.
— de sulfure de potassium, II, 93.
Sulfhydrates de sulfures, II, 21.
Sulfocyanure d'allyle, II, 531.
Sulfure d'antimoine, II, 221.
— d'allyle, II, 531.
— d'argent, II, 278.
— d'étain, II, 213.
— de cadmium, II, 208.
— calcium, I, 328.
— carbone, I, 591.
— cuivre, II, 251.
— d'éthyle, II, 393.
— mercure, II, 263.
— plomb, II, 240.
— fer, II, 174.
— potassium, II, 93.
— zinc, II, 204.
Sulfures métalliques, II, 18.
Sumac, II, 547.
Sursaturations, II, 41.
Symboles chimiques, I, 21.
Synaptase, II, 518.
Systèmes cristallins, I, 34.

T.

Tabac, II, 470.
Tableau des amides, alcalamides et alcaloïdes, II, 501.
— des bronzes, II, 254.
— des dérivés de l'éthyle, II, 388.
— des dérivés du benzoïle, II, 520.
Tableau des équivalents, I, 9.
— des essences hydrocarbonées, II, 514.
— des homologues de l'acide acétique, II, 428.
— des homologues de l'acide oxalique, II, 429.
— des homologues de l'alcool, II, 400.
— des huiles, II, 426.
— des laitons, II, 253.
— métalloïdes, I, 620, 621, 625.
— des métalloïdes, I, 9.
— des métaux, I, 9.
— des propriétés physiques des métaux, II, 2.
— pour la recherche des bases, II, 312.
— de solubilité, II, 40.
Tain, II, 271.
Tannage des peaux, II, 454.
Tannin, II, 452.
Tapioca, II, 352.
Tartre, II, 445.
Taurine, II, 558.
Térébène, II, 516.
Térébenthine, II, 515.
Térébylène, II, 516.
Terre à porcelaine, II, 146.
Terre de pipe, II, 150.
Terres cuites, II, 150.
Terre de Sienne, II, 169.
Terreau, II, 344.
Test, II, 599.
Thallium, I, 202.
Théorie atomique, I, 629.
— unitaire, II, 404.
— de l'ammonium, I, 254.
— la solidification.
— l'éthyle, II, 387.
— du plâtre, II, 116.
— des effets de la poudre, II, 85.
— des chaux hydrauliques, II, 123, 124.
— des mortiers, II, 122.
— des types, II, 404.
Thiosinnamine, II, 531.
Thymol, II, 527.
Tinkal, II, 91.
Tissu papillaire, II, 591.
Titre du manganèse, II, 154.
— d'une potasse, II, 75.
— d'un alliage d'argent, II, 284.
— d'un alliage d'or, II, 296.
— d'un chlorure décolorant, II, 120, 121.
— du salpêtre, II, 83.
— des sucres, II, 361.

Tôle, II, 188.
Topaze, II, 134.
Touchaux, II, 295.
Tournesol, II, 545.
Traitement des minerais de fer, II, 180.
Tréfilerie, II, 189.
Tréhalôse, II, 365.
Trempe, II, 192.
Triéthylarsine, II, 505.
Triéthylphosphine, II, 505.
Tunicine, II, 599.
Turbith minéral, II, 263.
Turbith nitreux, II, 262.
Types, II, 404.
Type acide chlorhydrique, II, 406.
— alcool, II, 406.
— ammoniaque, II, 406.
— hydrogène, II, 406.

U.

Urates, II, 571.
Urée, II, 572.
Urées composées, II, 577.
Urine, II, 567.
— Analyse, II, 575.

V.

Verdet, II, 435.
Vermillon, II, 264.
Vernis, II, 534.
Verre, II, 140.
— à bouteilles II, 144.
— à glaces, II, 143.
— à vitres, II, 143.
— d'antimoine, II, 221.
— de Bohême, II, 143.
Verre soluble, II, 90.
— colorés, II, 144.
— filigranés, II, 144.
Vert d'aniline, II, 552.
— de Chine, II, 542.
— de gris, II, 435.
— Guignet, II, 161.
— de Mittis, II, 251.
— de Rinmann, II, 198.
— de Scheele, II, 250.
— de Schweinfurt, II, 250.
— minéral, II, 250.
Viande, II, 597.
Vinaigre, II, 435.
Vinaigre radical, II, 435.
Vinasse, II, 381.
Vin (fabrication du), II, 372.
— de Champagne, II, 372.
— falsifié, II, 374.
— tourné, II, 373.
— (leur richesse en alcool), II, 383.
Violet d'aniline, II, 548.
Vitelline, II, 600.
Vitriol blanc, II, 203.
— bleu, II, 248.
— vert, II, 172.
Vitriol (Huile de), I, 292.
Volcan de Lemery, II, 18.

X.

Xanthine, II, 570.

Z.

Zinc, II, 199.
Zincage du laiton, II, 255.
— du fer, II, 8; 199.
Zinc éthyle, II, 394.

FIN.

ERRATA.

TOME I.

Page 178, ligne 22, *lisez :* $(p'-p'')$ *au lieu de :* $(p''-p')$.

TOME II.

Page 30, avant-dernière ligne, *lisez :* les alliages *au lieu de :* les métaux.
Page 46, la figure doit être remplacée par celle qui est à page 71.
Page 80, ligne 10, *lisez :* et à *produire* l'acide sulfurique anhydre.
Page 113, ligne 25, *lisez :* providentiel *au lieu de :* providenciel.
Page 119, ligne 9, *lisez :* chlore *au lieu de :* chloré.
Page 123, ligne 2, *lisez :* en se solidifiant *au lieu de :* en cristallisant.
Page 132, ligne 14, *lisez :* substance formée principalement d'alumine et de sesquioxyde de fer, *au lieu de : argile presque pure.*
Page 173, ligne 27, *lisez :* on transforme un sel de peroxyde en un sel de protoxyde.
Page 179, ligne 7, *lisez :* ferricyanure *au lieu de :* ferrocyanure.
Page 213, 4e ligne avant la fin, *lisez :* $Sn\,S^2$ *au lieu de :* $Sn,\,S^2$.
Page 227, ligne 10, le sous-nitrate de bismuth constitue aussi le *blanc de fard.*
Page 301, ligne 8, supprimez le point et virgule.
Page 319, ligne 18, *ajoutez après le mot* sulfureux, *les mots :* par le bois.
Pega 342, ligne 5, *lisez :* le papier *au lieu de :* les papier.
Page 388, ligne 7, *lisez :* 2 (K O) et 2 $(C^4\,H^5\,O)$.
Page 416, ligne 20, *lisez :* en absorbent *au lieu de :* et absorbent.
Page 433, dernière ligne, *lisez :* $C^2\,H^3$ *au lieu de :* $C^2\,H$.
Page 436, ligne 6, *lisez :* 12° à l'alcoomètre *au lieu de :* 12° l'alcoomètre.
Page 504, ligne 21, *lisez :* $C^8\,H^{10}\,Az^2$ *au lieu de :* $C^8\,H^9\,Az^2$.
Page 514, ligne 11, *lisez :* salicine *au lieu de :* salicinie.
Page 517, ligne 20, *lisez :* camphre de Bornéo *au lieu de :* camphre.